

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

總計畫暨子計畫五：生物可分解塑膠 PHA 的結構分析、摻合 及應用(II)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2621-Z-032-001-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：董崇民

共同主持人：陳信龍

計畫參與人員：陳丕哲 劉淑媛

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2 年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 6 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
☐ 期中進度報告

生物可分解塑膠 PHA 的結構分析、摻合及應用(II)

計畫類別：☐ 個別型計畫 ☒ 整合型計畫

計畫編號：NSC-91-2621-Z-032-001-

執行期間：2002 年 08 月 01 日至 2003 年 07 月 31 日

計畫主持人：董崇民 副教授

共同主持人：陳信龍 教授

計畫參與人員：陳丕哲 劉淑媛

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☒ 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

中 華 民 國 92 年 10 月 27 日

中文摘要

由微生物發酵生產的聚羥基烷酯類(PHA)，不論從原料來源、中間製程及產品廢棄後，都可以符合綠色生產和綠色產品的要求。與傳統的泛用塑膠相比，微生物合成高分子具有許多特點。首先在操作程序上，微生物合成高分子方法簡單，只需要有發酵槽，而微生物在槽內的培養液中生長，在發酵過程中微生物體內會累積高分子，利用萃取或酶降解方法可以把高分子材料分離純化出來。其次是在合成過程中幾乎沒有環境污染，因此有人稱這種方法為環境友好的高分子合成方法。第三是合成的高分子材料具有生物可分解性和生物相容性，而且這種可分解性是完全的，可以 100% 地分解為 CO_2 和 H_2O 。這種材料不僅有利於減少環境污染，而生物相容性又增加了它在醫學領域上的應用。第四是可進行高分子材料的結構控制。即可以藉著控制微生物合成高分子時的環境條件，來製備不同結構的高分子材料。聚羥基烷酯 (PHA) 具有許多之優點，同時符合「清潔生產」與「環保材料」的要求，因此在國內外引起學術界與工業界廣泛研究，現在已知約有將近三百種的細菌被發現能合成出 PHA，而 PHA 的單元結構也有將近九十種的組成，不過為大多數細菌所生產的 PHA 是 PHB 及其共聚合體 PHBV，兩者都是高度結晶性的高分子，結晶度可達 50~70%。結晶度是影響高分子性質的重要因素之一，包括機械、物理、熱力和光學性質。因此 PHB 或 PHBV 從溶劑中或熔融態中的結晶行為，就值得進一步地深入研究。另外，PHB 雖然具有許多優點，但是本身仍有一些缺點，譬如熱穩定性低、硬脆性等，作為材料應用仍有不足之處，而且共聚物韌性的提高也很有限，因此選擇合適的增塑劑或與其他高分子摻合，可以彌補 PHB 不足。因此本計畫針對下列項目進行了解：PHB 及 PHBV 從溶劑中或熔融態中的結晶行為，包括結晶動力和結晶形態；共聚合體中 HV 單元含量對共聚合體結晶度和結晶速率的影響；PHB/PEO 及 PHBV/PEO 摻合材料在不同摻合比例下的結晶形態和結晶動力行為。

關鍵詞：聚羥基烷酯、微生物發酵、聚羥基丁酯、聚(羥基丁酯-羥基戊酯)、聚摻合體、結晶形態、結晶動力

Abstract

Poly(hydroxyalkanoate), PHA, produced from the microbial organisms has many advantages and meets all the requirements of the “environmentally friendly materials” and “green process”. Compared with the conventional commodity plastics, there are many advantages for the polymers produced by the microorganisms. Firstly, the manufacturing process is simple, where the only reactor needed is the fermentator with mostly the glucose as the carbon source. Secondly, there is no environmental pollution during the production of PHA, which is claimed to be environmentally friendly process. Thirdly, PHAs are biodegradable and biocompatible. After waste, they can be degraded completely into CO₂ and H₂O by the microorganisms in the soil or in the stream. Therefore, it would be beneficial to the environment. In addition, their biocompatibility is advantageous in their use in the biomedical materials. Fourthly, the structures of polymers can be manipulated by the adjustment of the fermentative conditions. Therefore, it has drawn great interest and studies from the academics and industries. Nowadays, three hundred kinds of bacterial have been found that can product PHA and 90 different compositions are identified in the structure unit of PHA. Among them, the most widely produced PHA in the bacteria are poly(hydroxybutyrate), PHB, and its copolymer, poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV. Both of them are highly crystalline polymers with 50-70 %. The crystallinity is one of the most important factors that have pronounced effects on the polymer properties including mechanical, physical, thermodynamics and optical properties. Therefore, it is worthy to study on the crystallization behavior of PHB and PHBV from the solution or the melt state. Though PHB has many beneficial properties as mentioned earlier, yet, it is brittle and thermally unstable. Therefore, it would be interesting to increase its toughness and processability by the addition of suitable plasticizer or blending with other polymers. Therefore, the following objectives were investigated: the crystallization behavior of PHB and PHBV from the solution or the melt state, including crystallization kinetics and morphology; the effects of the HV unit composition on the crystallinity, crystallization rate and properties of the PHBV copolymer; the phase separation behavior of the polymer blends, PHB/PEO and PHBV/ PEO.

Keywords: poly(hydroxyalkanoate), microbial fermentation, poly(hydroxybutyrate), poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), polymer blend, crystal morphology, crystallization kinetics

目錄

一、 前言	第 1 頁
二、 研究目的	第 2 頁
三、 文獻探討	第 3 頁
四、 研究方法.....	第 14 頁
五、 結果與討論.....	第 17 頁
六、 結論	第 40 頁
七、 參考文獻.....	第 41 頁
八、 計畫結果自評.....	第 42 頁

一、前言

根據統計，全球每年所生產的塑膠製品約一億五千萬多噸，其主要產品包括：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、尼龍、聚酯與工程塑膠等。而製造一次使用的各種包裝製品約三千萬噸，更令人驚訝的是每年丟棄在海洋的塑膠垃圾約有一千五百噸，而丟棄在河、湖、森林等的塑膠廢棄物更是不計其數，這些塑膠製品都相當安定，經過長時間也不會分解，不管是在陸地或海洋都已經形成嚴重的環保問題。台灣地區在與先進國家廢棄塑膠佔都市垃圾含量之比較上，顯然高出許多，台灣為 18% 左右，而先進國家則在 5-8% 之間。根據統計，國內每年塑膠袋生產量約二十二萬七千噸(1997, 經濟部統計室)，大略的估計國內每年使用的塑膠袋總數約三十億個，大部分最終都是掩埋或焚化，目前在塑膠廢棄物無法有效的回收再利用且對於掩埋與焚化處理皆有問題，塑膠垃圾減量和發展生物可分解性塑膠已經是迫在眉梢的工作。而在各種生物可分解性塑膠當中，若要同時考慮「環境友好材料」與「清潔生產」時，則微生物醱酵型的聚羥基烷酯類(PHA)就成了最適合的選擇。不論從原料來源、中間製程及產品廢棄後，都可以符合綠色生產和綠色產品的要求。與傳統的泛用塑膠相比，微生物合成高分子具有許多特點。首先在操作程序上，微生物合成高分子方法簡單，只需要有發酵槽，而微生物在槽內的培養液中生長，在發酵過程中微生物體內會累積高分子，利用萃取或酶降解方法可以把高分子材料分離純化出來。其次是在合成過程中幾乎沒有環境污染，因此有人稱這種方法為環境友好的高分子合成方法。第三是合成的高分子材料具有生物可分解性和生物相容性，而且這種可分解性是完全的，可以 100% 地分解為 CO_2 和 H_2O 。這種材料不僅有利於減少環境污染，而生物相容性又增加了它在醫學領域上的應用。第四是可進行高分子材料的結構控制。即可以藉著控制微生物合成高分子時的環境條件，來製備不同結構的高分子材料。PHA 可以逐漸取代石化工業之塑膠產品，唯一美中不足的地方就是 PHB 的高價位和硬脆等問題，若能克服這些問題，相信 PHA 生物可分解性高分子將有極大的市場價值。

二、研究目的

高分子材料由於具有優異的功能性，使它們更為廣泛的應用在許多領域中，在高科技蓬勃發展的現今與將來，勢必也會趨向精密化以及高機能化；加上生物科技的急起直追，具有生物可分解性以及生物相容性的高分子材料，更是會被投注越來越多的研究。由微生物醱酵生產的聚羥基烷酯（PHA）具有許多之優點，同時符合「清潔生產」與「環保材料」的要求，因此在國內外引起學術界與工業界廣泛研究，由文獻報導中已知，現在約有將近三百種的細菌被發現能合成出 PHA，而 PHA 的單元結構也有將近九十種的組成，其中 PHB 及其共聚合體 PHBV 為大多數細菌所生產的 PHA 種類，其所具有的生物可分解性以及生物相容性一直是備受我們矚目的特質，但是又因為高結晶度及高熔點造成本身材料性質上的硬脆，導致工業應用上的限制，兩者的結晶度可達 50~70%。結晶度是影響高分子性質的重要因素之一，包括機械、物理、熱力和光學性質。因此 PHB 或 PHBV 從溶劑中或熔融態中的結晶行為，就值得進一步地深入研究。另外，PHB 雖然具有許多優點，但是本身仍有一些缺點，譬如熱穩定性低、硬脆性等，作為材料應用仍有不足之處，而且共聚物韌性的提高也很有限，因此選擇合適的增塑劑或與其他高分子摻合，可以彌補 PHB 不足。本研究的目的在於研究 PHB、PHBV 與其摻合體從熔融態冷卻的恆溫與非恆溫結晶行為，包括結晶動力和結晶形態，以及 PHB/PEO 和 PHBV/PEO 等摻合系統中，在不同摻合比例下對摻合系統結晶度、結晶速率和性質的影響，並且找出結晶數學模型，以作為未來相關材料開發與設計的基礎，並且探討 PHB 及 PHBV 與幾種結晶性高分子相容的特性，各以 PHB 以及 PHBV 摻合體作為模型系統加以探討摻合體形態的形成機制。

三、文獻探討

社會大眾對環境品質的要求與環保意識的提昇，以及企業界必須永續經營的理念，使得綠色工業將成為人類主要的產業政策，其中最受矚目的環保材料是生物可分解性塑膠，Chemical Week 期刊：『目前全球對生物分解性塑膠材料的需求量大約每年一萬五千公噸，但是生物分解性塑膠材料的市場即將起飛，每年將以 35% 的高成長率成長（1998/06/10）』；日本 Bio Industry：『日本環境廳的調查指出，全球生物分解性的產品在 2000 年的市場規模約可達一千億日幣，2010 年保守估計將可達五千億日幣（1997/10）』。由以上的市場預估值來看，生物分解性塑膠材料的市場有極大的未來性，著眼於未來龐大的市場，國外 Monsanto 公司、Cargill Dow Polymers 公司、Novamont 公司、Bayer、Showa、Waner-lambert、Shimadzu 公司等國際大企業目前皆已投入非常龐大的資金在發展生物可分解塑膠，並且部分已經有商業化生產；譬如購物袋、垃圾袋、餐具、洗髮精瓶子、農業用覆蓋膜以及一些醫療用品。我國政府在 2000 年 7 月 13 日將【綠色技術工業的環保科技材料及資源化產品】列入新興重要策略性產業，對我國環保材料之發展將有極大的助益；行政院科技顧問室在 2000 年 12 月更提出了【加強環保材料產業推動方案】，已催生我國的環保材料產業，儘早建構完整的上中下游產業體系。

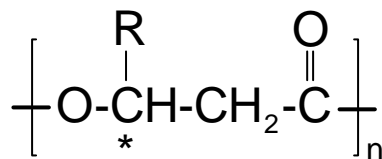
有關生物可分解性高分子材料的發展，美國早在 1985 年就開始發展添加澱粉的生物崩解型塑膠，如聚乙烯/澱粉合膠，這一種塑膠並不會真正分解，但是由於有些公司卻稱其為生物可分解塑膠，因此導致消費者懷疑，進而抵制此種產品的使用。近年來為了配合國際環保發展趨勢，歐、美、日等國家都已經積極發展真正的生物可分解性高分子，包括微生物聚酯，如 PHA 與 PLA 等，近年來美國 Cargill 公司與 Dow 公司合作，建立年產量達 140,000 公噸乳酸生產工廠，主要是以玉米澱粉為原料經微生物發酵後生產乳酸，再以化學技術將乳酸進一步合成聚乳酸。生物可分解性高分子材料應用市場主要是在包裝材料，這些材料的特點是短效性與一次使用後即丟棄，因此其應用範圍以購物袋、垃圾袋、農業用品及日常用品等為主，至於國內在生物可分解性高分子材料發展，前日森工業股份有限公司（現已改為宏力生物科技公司）早在民國 77 年就自美國移轉玉米澱粉塑化技術，並開始投入生物可分解性玉米澱粉樹脂產品研發，而台灣聚合化學股份有限公司也於民國 79 年在財團法人工業技術研究院化學工業研究所的協助下，投入生物可分解性塑膠研究，近來偉盟工業股份有限公司也積極的與義大利 Novamont 公司合作，引進聚己內醯胺/澱粉生物可分解性塑膠產品。

目前只有國外幾家大廠有能力生產生物可分解塑膠的原料，且產量並不多，所以原料價格非常高。依官能基分類，生物可分解性塑膠可分成聚酯類和聚醇類，存在於聚酯類主鏈上的酯官能基，使聚合物容易被土壤中微生物所分泌的酯酵素分解，分解過程中聚合物的聚合度會降低 80~90%，到最後聚合物的分子鏈會被分解成容易被土壤中微生物消化吸收的較小分子。生物可分解性塑膠在微生物處於有氧的情況下，此類材料將會轉變成二氧化碳和水；而處於無氧的情況下，則會轉變為甲烷和水[1]。依來源分類，則可再細分為下[2]：

（1）微生物醱酵型

許多細菌在過量碳源及缺少某些營養素時(譬如氮、磷、硫時)會生產聚羥基烷酯類，Poly(hydroxyalkanoate) (PHA)，作為儲存能量或碳源的物質[3]。等到獲得足夠的營養源或需要能量時，PHA 會由微生物在消化過程中所產生之水解

酵素或解聚合酶(depolymerase)分解成小分子，最後被微生物所吸收。PHA 的一般結構式如下圖所示，當 R 是甲基時，則為 Poly(hydroxybutyrate) (PHB)，為大多數細菌所生產的 PHA 種類，現在更可以藉著改變碳源，生產出 PHB 的共聚合體。PHA 中最具代表性的是 PHB 及其共聚合體 PHBV，Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)。PHB 及 PHBV 一般是以 *Ralstonia eutrophus* 菌種在厭氧狀態下，以醣類發酵所得到的聚酯，由不同的發酵條件與醣類，可以改變其 HV/HB 的比例和分子量大小分佈[4]。PHBV 物性與一般聚丙烯相當，可藉由 Valerate 之含量控制其物性，增加 Valerate 的比例，可以提高材料的延伸性與柔軟性，並可使得材料之熔點降至 100°C 左右[5]。



(2) 化學合成高分子型

(a) 聚乳酸 (polylactic acid, PLA)

聚乳酸(PLA)是以乳酸為單體之聚合體，而乳酸是人類身體中葡萄糖氧化反應生成的副產物，可以藉由特殊菌種將澱粉轉換生產，再經由化學聚合反應得到具有良好機械物性的高分子量聚乳酸，。把乳酸與 glycolic acid 共聚合之聚合體，可以作為傷口縫合用的縫合線，因為其在人體上的相容性佳，亦可以用在藥物釋放控制上，或作為植入人體內之複合材料，如骨釘等[6]。

(b) 聚己內酯胺 (polycaprolactone, PCL)

目前由 Union Carbide 公司生產銷售，PCL 早在 1975 年時便被商業化並應用於塗料及彈性體，最近可利用押出加工製成膠膜之 PCL 材料也被開發出來，將 PCL 和 LLDPE 材料摻合後可使材料具有良好的膠膜成型性。將 PCL、PE、多價過渡金屬鹽類和可自發性氧化之添加劑一起摻合製成可分解之農業用移植容器，此容器可在土壤中崩解[7]。

(3) 天然高分子型

在自然界中有許多的天然高分子材料可用來作為生物分解性的材料，由於這些材料廣泛存在於大自然中，可以提供無限的原料作為分解性材料。例如木材中含有大量的纖維素(cellulose)，馬鈴薯、玉米中含有大量的澱粉(starch)，而甲殼類動物中如螃蟹或昆蟲的外殼皆含大量的幾丁質[8]。其中澱粉由於便宜與生物分解性，使澱粉成為生物分解性材料的良好原料。但是由於澱粉質脆、韌性差，加工不易；以及容易吸溼和發霉，因此一般會和一般泛用塑膠混練，以改善其加工性和產品性質，可是如此一來，就無法達到 100% 的分解性，而只能稱為生物崩解性高分子[9]。

若是同時考慮「環境友好材料」與「清潔生產」時，亦即生物可分解塑膠必須架構在一完整的物質再生循環裡，以及製程當中不產生任何的污染物質時，則微生物發酵型的聚羥基烷酯類(PHA)就成了最適合的選擇。不論從原料來源、中間製程

及產品廢棄後，都可以符合綠色生產和綠色產品的要求。與傳統的泛用塑膠相比，微生物合成高分子具有許多特點。首先在操作程序上，微生物合成高分子方法簡單，只需要有發酵槽，而微生物在槽內的培養液（一般為葡萄糖等物質）中生長，在發酵過程中微生物體內會累積高分子；把發酵液冷凍乾燥後，再把細胞壁打碎，接著利用萃取或酶降解方法把高分子材料分離純化出來。其次是在微生物合成高分子過程中幾乎沒有環境污染，因此有人稱這種方法為環境友好的高分子合成方法。第三是合成的高分子材料具有生物可分解性和生物相容性，而且這種可分解性是完全的，即在廢棄後，經過其他微生物的作用，可以 100% 地分解為 CO_2 和 H_2O 。這種材料不僅有利於減少環境污染，而生物相容性又增加了它在醫學領域上的應用。第四是可進行高分子材料的結構控制。即可以藉著控制微生物合成高分子時的環境條件，來製備不同結構的高分子材料，例如改變碳源種類和培養條件，就可以獲得不同結構的 PHA。

PHB/PHBV 來源、結構性質及應用

1926 年法國巴斯德研究所的 Lemoigne 首次從巨大芽孢桿菌 (*Bacillus megatherium*) 細胞中提取到 PHB 顆粒，從而證明了 PHB 在微生物中的存在。許多細菌在過量碳源及缺少某些營養素時（譬如氮、磷、硫時）會產生聚羥基烷酯類，poly(hydroxyalkanoate)(PHA)，作為儲存能量或碳源的物質，等到獲得足夠的營養源或需要能量時，PHA 會由微生物在消化過程中所生產的水解酵素或解聚合酶 (depolymerase) 分解成小分子，最後被微生物所吸收。PHA 的一般結構式如下所示，而當 R 是甲基時，則為 Poly(hydroxybutyrate)(PHB)，為大多數細菌所生產的 PHA 種類，現在更可以藉著改變碳源，生產出 PHB 的共聚合體。

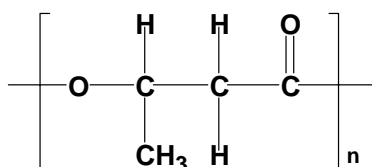


圖 3.1 PHB 結構圖

六十年代初，美國的 Grace 公司開發出小批量的 PHB，並注意到了 PHB 在可吸收縫線方面的應用，但是由於當時生物發酵、分離、加工等方面的技術上不成熟，因而無實用化的商品問世。七十年代已能在實驗室中得到純的 PHB。八十年代以後的研究還發現，許多微生物除了具有累積 PHB 的能力以外，在合適的條件下還可以累積與 PHB 結構類似的其他 PHA 或 PHB 的共聚物，從而使 PHA 作為生物可分解性塑料的物理性質和機械性能得到了改善。英國的 ICI 公司經過 15 年的努力，1990 年首先實現了 PHA 的商業化生產，商品名為“Biopol”。他們用 *A.eutrophus* H16 的突變株 *A.eutrophus* NCIB11599，在葡萄糖-培養基上用兩階段法生產 PHB 和 PHBV 共聚物，年產量 500 噸[10]。由不同的發酵條件與糖類，可以改變其 HV/HB 的比例和分子量大小分布。PHBV 物性與一般聚丙烯相當，可藉由 Valerate 之含量控制其物理和機械性質，增加 Valerate 的比例，可以提高材料的延伸性與柔軟性，並可使得

材料之熔點降至 100°C 左右，增加加工性。雖然這些材料可以完全分解，但是卻不被工業界所普遍接受。主要是因為這些材料的價格高於一般的不分解性塑膠。因此，希望經由增加產量和改進製程技術來降低可分塑膠的價格。1996 年 PHB 及 PLA 價格為每磅約為 \$ 25.0 USD。今天由於 PLA 產量擴大，價格降為每磅在 \$1.5~3.0 USD 之間，而 PHB 每磅約 \$8-10.0 USD。雖然近來生產技術上的進步，降低了可分解塑膠的價格，但是價格仍比石化工業所產的塑膠為高。

就目前研究結果顯示，能形成 PHA 的細菌種類分佈甚廣，並且所形成的 PHA 佔該細胞乾重比為 30% 至 80% [11]。若以 *Ralstonia eutrophus* 為形成 PHA 的細菌模型代表，則可以從 PHA 的合成與分解等生化代謝過程，進一步瞭解和控制其 PHA 之生產。主要影響和控制 PHA 的合成是一轉化酶 acetyl-CoA acyltransferase。當細菌在平衡生長狀況下，胞內 CoA 酵素的濃度會增加，而抑制了 acetyl-CoA acyltransferase 酵素的生長。在不平衡生長狀況下，則胞內 NADH 的濃度會增加而抑制了 CoA 酵素的生長，因此轉化酶得以生成而導致 PHA 的合成。假使發酵繼續進行，當碳源缺乏時，合成 PHA 的反應會停止，而逆反應(分解)則會開始進行 [12]。PHA 在自然環境下，能被分解成可再利用物質的特性，是引起人們對 PHA 注意的主要原因之一。而其分解的機制有下列兩種途徑。第一種是在完全無微生物參與時的水解反應，此反應速率隨著 pH 值增高而增快。另外一種則是藉著微生物的酵素來分解 PHA。至目前為止，有兩種分解 PHA 酵素被分解純化出來，分別是水解酶(hydrolase)和高分子分解酶(depolymerase)。一般相信只要是微生物自己主合成的物質微生物本身必能將其分解。

PHB 本身結晶度高，具高成形溫度(高熔點)，並且還具有生物相容性與生物可分解性的特質。由於 PHB 本身的高結晶度以及高熔點的特性，造成較高的硬脆性，再加上熱穩定性不佳，導致在工業製造程序上的應用不易，也因此限制了許多方面的用途。此外，在單元中 3-C (β -C) 的位置上若接上不同的取代基，如接上甲基(CH₃-)則為 PHB，而接上乙基(C₂H₅-)則為 PHV，全部統稱為聚羥基酯類(polyhydroxyalkanoates, PHA)。聚羥基丁酯羥基戊酯(poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV) 為羥基丁酯(3-hydroxybutyrate)與羥基戊酯(3-hydroxyvalerate)單元無序(random)排列共聚物(copolymer)，其結構如圖 3.2 所示，當共聚物中羥基戊酯單的莫耳比率增加時，硬脆性、結晶度與熔點都有下降的趨勢。

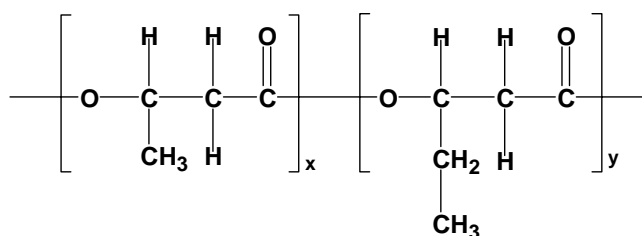


圖 3.2 PHBV 結構圖

PHB 所具有的生物可分解性是最主要被廣泛引起研究的原因，它可經由細菌的作用能夠被完全的分解成二氧化碳及水，這點在對環境保護與固體廢棄物管理越來越受重視的今天，是非常需要的特質，希望可以用來減少甚至取代以往不易被分解

而長時間存在於環境中的消耗性塑膠材料(如 PE、PP、PS、PVC、...等)；若是再加上 PHB 本身具有的功能性特徵，加以設計，藉此獲得高附加價值材料，如 PHB 本身不具有毒性，可以用來作為食品包裝膜或飲料罐的材料，此外由於 PHB 存在於人體的代謝路徑中，與人體活體組織具有相容的特性，其分解的產物為 R- β -hydroxybutyric acid，此成份存在於正常人體血液約 3~10 mg / 100ml，具有相當好的生物相容性，因此可以應用於人體生醫材料上，如應用於創傷處理的縫合線、外科手術用紗布、心臟瓣膜、心室修補、整形外科中軟骨工程的支架、藥物釋放及牙科手術中牙周組織再生的保護材料等，因此具有相當大的應用潛力與價值。PHB 可以逐漸取代石化工業之塑膠產品，唯一美中不足的地方就是 PHB 的高價位，若能克服這個問題，相信生物可分解性高分子將有極大的市場價值。

結晶理論

在結晶形態的研究上，主要為研究晶體的大小、形狀及其聚集方式。高分子材料若依分子聚集排列的規則性，可分為分子鏈本身毫無規則性、雜亂排列的無定形態高分子(amorphous polymers)以及分子鏈規則性排列的結晶性高分子(crystalline polymers)。結晶性高分子的形態相當複雜，主要是由結晶熱力學與結晶動力學控制共同造成的結果，其強烈受熱履歷(thermal history)程序(包含結晶溫度、時間、冷卻速率等因素)的影響。在結晶形態學的研究上，觀察尺寸為儀器選用上的重要依據，我們可以使用電子顯微鏡(SEM 或 TEM)、小角度 X-ray 或中子散射儀(SAXS 或 SANS)以及原子力顯微鏡(AFM)等儀器觀察 nm 大小的晶層結構與表面結構；也可以使用偏光顯微鏡(polarized optical microscopy, POM)或小角度光散射(small angle light scattering, SALS)觀察 μm 以上的球晶大小結構[13]。由於聚羥基丁酯(PHB)、聚羥基丁酯羥基戊酯共聚體(PHBV)以及其摻合體皆為球晶結構，故本論文中只針對球晶形態作探討。

當結晶性高分子從溶液中析出或是由熔融態冷卻時，在沒有應力存在的情況下，很容易形成球晶的結晶形態。一般而言，球晶的尺寸大小，即其直徑通常在 0.5 至 100 μm 之間，有時甚至最大可以到達厘米(mm)級，而球晶在大於 5 μm 以上就可以較容易的利用光學顯微鏡(optical microscopes, OM)觀察。將結晶性高分子於兩垂直偏光板的偏光顯微鏡下觀察，可看到明顯的球晶(spherulites)結構，如圖 3.3 所示為馬爾它十字(Maltes-cross)球晶。

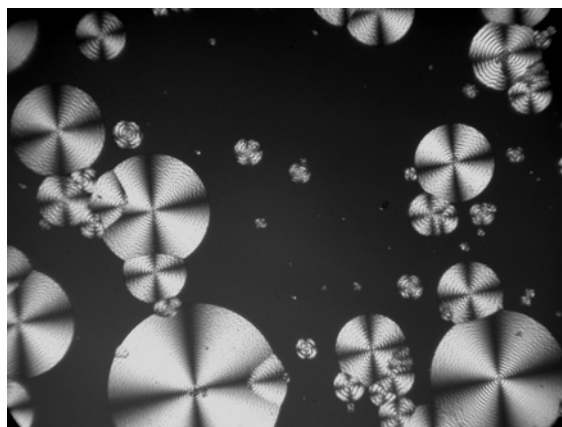


圖 3.3 偏光顯微鏡下成長中的 PHB 球晶

球晶會因結晶分子的性質、分子量及結晶溫度等因素的影響而展現不同的球晶形態，一般利用偏振光觀察到的球晶可分成三類[14]：

(1) 常態球晶(Normal Spherulite)

具馬爾它十字球晶結構的球晶，如圖 3.4(a)所示；依據其亮暗區域的位置可以分為正常(usual)與異常(unusual)球晶，依據其不同色光分佈區域又可以分成正型(positive)與負型(negative)球晶。

(2) 樹枝狀球晶(Dendritic Spherulite)

由球晶中心呈放射狀延伸，形狀如樹枝或血管分佈，其分支幾乎與球晶直徑平行，如圖 3.4(b)所示。

(3) 環帶狀球晶(Banded Spherulite)

同時具有馬爾它十字球晶結構及同心帶狀圓環結構的球晶，即晶片(lamellae)週期性的平行或切線於同心圓方向排列，如圖 3.4(c)所示。同心圓環結構是由於沿著徑向生長的晶片產生週期性扭轉(twisting)所造成。

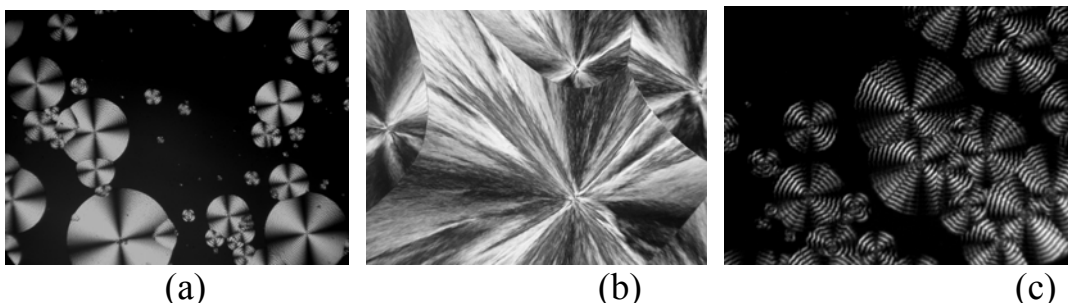


圖 3.4 三種球晶形態—(a)常態球晶(Normal Spherulite)；(b)樹枝狀球晶(Dendritic Spherulite)；(c)環帶狀球晶(Banded Spherulite)

結晶熱力學

在兩種高分子的摻合系統中，由於高分子本身的長鏈結構，它的混合熵(entropy of mixing)一般而言是很小的，因此混合焓(enthalpy of mixing)必須足夠小，小到使混合系統的整體自由能(free energy)小於零，才能避免相分離現象的產生。從許多的相容性(compatibility)摻合體研究，得知在不相似的化學結構要達到相容性，其主要是存在著次要鏈結作用力，例如氫鍵的存在。依據 Flory-Huggins 理論，以熱力學觀點而言，高分子的化學勢會因加入另一相容性的成份而降低，因而導致平衡熔點的下降。因此相容性的作用力大小即被用來描述結晶成份平衡熔點下降，Scott、Nishi 和 Wang 等人使用熱力學觀點導證結晶性高分子摻合體中，結晶性成分平衡熔點下降與相容稀釋成份的關係如(1.9)式所示[14]:

$$\frac{1}{T_{m,b}^{\circ}} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = -\frac{R}{\Delta H_f} \frac{V_A}{V_B} \left[\frac{\ln \phi_A}{n_A} + \left(\frac{1}{n_A} - \frac{1}{n_B} \right) \phi_B + \phi_B^2 \chi_{AB} \right] \quad (3.1)$$

其中 V_i 為高分子重覆單元莫耳體積， ϕ_i 為摻合體中高分子成份體積分率， ΔH_f 為高

分子 100%結晶的熔化熱， n 表聚合度， χ_{AB} 為 Flory-Huggins 作用力參數(分子之間的作用力)， T_m° 為純結晶成份的平衡熔點， $T_{m,b}^\circ$ 為摻合後的結晶成份的平衡熔點。

式(3.1)中 A 與 B 分別代表著結晶及無定形成份，而式子右方第一與第二項為混合熵所貢獻，第三項為混合焓所貢獻。由於相容性高分子摻合體其混合熵所貢獻的甚小，可以將其忽略。因此可得(3.2)式

$$\frac{1}{T_{m,b}^\circ} - \frac{1}{T_m^\circ} = -\frac{R}{\Delta H_f} \frac{V_A}{V_B} \phi_B^2 \chi_{AB} \quad (3.2)$$

從(3.2)式中可看出平衡熔點下降受 χ_{AB} 值大小影響，注意也唯有 χ_{AB} 值小於 0(負值)時，平衡熔點才有下降的趨勢，負的 χ_{AB} 值所表示正是分子之間具有作用力的存在，因此分子之間的作用力為導致平衡熔點下降的主要原因。分子之間愈強的作用力，會產生較負的 χ_{AB} 值，平衡熔點也下降得更多。熔點或平衡熔點的下降雖然可表示摻合體相容性，但是基本上，形態變數如晶層厚度或晶體的完整性亦會使摻合體熔點下降，所以熔點的下降行為應該為形態(morphology)和熱力學(thermodynamic)等因素的結合所造成。

結晶動力學

在高分子的結晶過程中，同時包括晶核形成及晶體成長兩步驟，而這兩種因素則受到結晶溫度的影響。因此，在結晶動力學上結晶速率應該包含三種結晶速率：成核速率(nucleation rate, N)、晶體成長速率(crystal growth rate, G)以及由兩者所共同決定的總體結晶速率(overall crystallization rate, k)。在成核過程中，成核方式與溫度有顯著關聯性；一般而言，成核可以分為均相成核(homogeneous nucleation)與異相成核(heterogeneous nucleation)，前者是由於高分子在熔融狀態下藉由熱運動形成有次序的排列而產生晶核，後者則是以存在於高分子中未完全熔融的殘留結晶以及外來的雜質，分別或混合形成固態的微小顆粒，由此微小顆粒吸附高分子鏈並且開始形成有次序的排列而產生晶核。均相成核在較低的溫度條件下發生，而異相成核則在較高的溫度條件下發生。這是因為均相成核的過程中，當在較高的溫度下，高分子的熱運動會比較劇烈，因此容易去破壞晶核，導致晶核不易形成或者是已經生成的晶核不易穩定存在；而隨著溫度的降低，由於高分子的熱運動會趨向平緩，晶核會比較容易形成而且穩定存在，所以均相成核的速率也會隨著增加。

在晶體成長過程中，其速率取決於高分子鏈向晶核的擴散(diffusion)速率以及次序排列的摺曲(folding)速率共同影響決定。當在較低的溫度下，高分子鏈的熱運動能力較低，導致擴散速率及摺曲速率降低，因此晶體成長速率隨著降低。高分子的結晶速率對結晶溫度(T_c)的關係，如圖 3.5 所示，由於結晶速率受控於熱力學驅動力(thermodynamics driving force)與鏈移動性(chain mobility)兩大因素的影響，其顯示出一最大結晶速率值。熱力學驅動力的趨勢可以由過冷程度(degree of supercooling, $\Delta T = T_m^\circ - T_c$)表示之，愈低的 T_c 產生愈大的 ΔT 值導致產生愈大的熱力學驅動力，大的熱力學驅動力造成快速的結晶行為；反之，愈高的 T_c 得到愈低的 ΔT 值導致產生愈低的熱力學驅動力，因而造成慢的結晶行為。

控制結晶速率另一因素為鏈移動性，高分子結晶行為牽涉到高分子本身分子鏈的構形重排(從雜亂捲曲狀重排成延伸構形)以及擴散到晶體成長前緣(方便晶體連續成長)高分子鏈的擴散性。當然，較快的鏈移動性具有較快的結晶行為，而較快的鏈移動必須依賴較高的結晶溫度，因此鏈移動性與熱力學驅動力兩者對於溫度的依賴性恰好是呈相反的趨勢，結合這兩因素的影響產生最大值結晶速率對結晶溫度的關係。此外，結晶速率的決定因素就如同化學反應速率的決定因素，取決於最慢的步驟。因此在較高的結晶溫度，決定因素為熱力學驅動力的控制；在較低的結晶溫度，決定因素則為鏈移動性的控制。

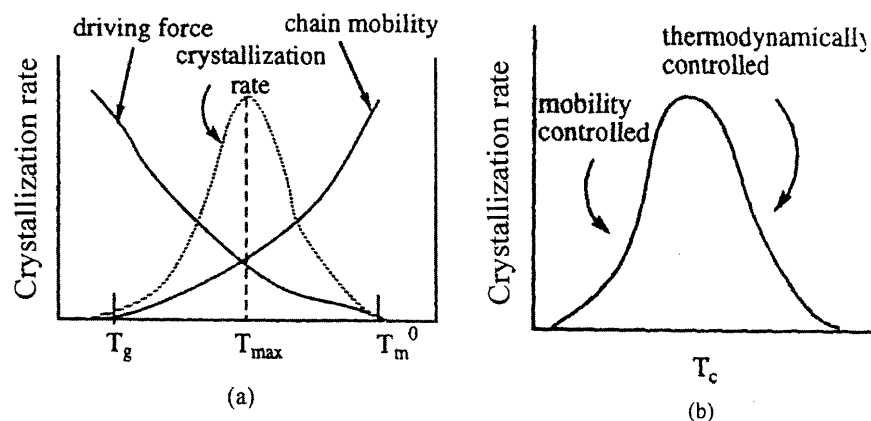


圖 3.5 結晶速率對結晶溫度的關係

高分子摻合

高分子摻合(polymer blending)是一種在工業製程上相當便捷的方式去獲得特殊或多樣功能性的高分子材料，並且避免掉任何的合成步驟；藉由兩種或兩種以上的高分子摻合，就可以獲得具有各種成分部分功能性質的簡易製程材料。另一方面，高分子摻合常被應用的理由是在於其經濟性(economy)，程序成本低廉以及藉由低價的高分子材料摻合製造出高附加價值的材料，也是受到工業程序應用的主因之一。

相容性混合是一種具有使用性的異質(heterogeneous)材料，並非合併於一均質的高分子及化學物理性質，甚至從熱力學的觀點來看各成分是非可混溶的(immiscible)；良好機械性質的相容性摻合體是由於各成分間良好的附著性(adhesion)所造成的結果。為了在製程及性能上改進非可混溶性摻合體的性質，會藉由相容化(compatibilization)的方法來達成。相容化是指誘導各摻合成份間產生物理性或化學性的交互作用，或者是加入所謂的相容劑(compatibilizer)，亦即用來修飾(modify)高分子摻合體界面性質(interfacial properties)的藥劑。一般而言，相容化可以藉由下列三種方式達成：(1)團聯(block)或接枝(graft)共聚物的添加；(2)摻合成份間的交聯(crosslinking)；(3)化學修飾(chemical modification)摻合系統中其中一種或一種以上的單聚物(homopolymer)。此外，在摻合程序中誘發化學物理性的交互作用，又可以稱為反應性高分子摻合(reactive polymer blending)。

結晶性高分子摻合體的相容性

所謂相容的結晶性高分子摻合體，意指當溫度高於結晶性成分的熔點以上時，是處於相容的無定形態(amorphous)或稱為融熔態(melt)。此時類似於一般相容無定形高分子摻合體，會展現均勻性的單一相(single-phase)形態，經急速冷卻凍結後，再測 T_g 可測得單一個玻璃轉移溫度，而這個玻璃轉移溫度會介於兩摻合成分玻璃轉移溫度之間。此外，對結晶性高分子摻合體的相容性判斷除依賴單一個玻璃轉移溫度外，還可以利用結晶成分的結晶行為特性作輔助判斷，例如結晶熔點或平衡熔點、最大放熱結晶溫度、球晶成長速率等輔助判斷。

在一般文獻上經常使用 Fox 方程式與 Gordon-Taylor 方程式來表示摻合體中的 T_g 隨組成變化的關係。Fox 方程式如下式 [14]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.3)$$

其中， T_g 為摻合體玻璃轉移溫度， T_{g1} 和 T_{g2} 分別為高分子 1 與高分子 2 的玻璃轉移溫度； w_1 和 w_2 分別為高分子 1 與高分子 2 的重量分率。Gordon-Taylor 方程式為：

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (3.4)$$

其中， k 為一個調整之常數。

平衡熔點的下降可以用來表示摻合體相容性，而結晶平衡熔點的決定有兩種不同的研究分析方法：第一種方法使用 Thomson-Gibbs 方程式，由晶層厚度的倒數對熔點作圖，取截距即可得平衡熔點。因為 Thomson-Gibbs 方程式之使用須有精確的晶層厚度數據，故大部分的研究報告是採用 Hoffman-Weeks 方程式，此法多半使用 DSC 量測其不同溫度下所結晶的結晶熔點，由 T_m 對 T_c 作圖，外插到 $T_m = T_c$ 以求得結晶性高分子的平衡熔點[15]。

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad (3.5)$$

其中 γ 為增厚因子。藉由上述方法可測得摻合體之 T_m^o ，由 T_m^o 之下降分析式便可推測摻合體之相容性。

結晶性高分子摻合體的結晶行為與形態

在結晶/無定形態的摻合體中，當溫度 $T > T_m$ 時，具有結晶能力的高分子其分子以無定形態形式與另一無定形高分子均勻混合成單一相的熔融態；但是在 $T < T_m$ 時，具有結晶能力的分子從熔融態中析出，也就是產生固-液相分離的結晶程序，此

時高分子聚合體分子會發生兩種傳遞現象：(1)具有結晶能力的分子必須擴散至結晶前緣，方便連續的結晶程序；(2)無定形的分子必須從結晶前緣向外擴散或被排擠。在結晶/無定形態的摻合體的結晶行為中，此時無定形分子的被排擠的情形稱為 segregation，依據無定形分子被排擠的距離，segregation 可產生以下三種形態：

(1)Interlamellar segregation，指無定形分子被排擠到晶層與晶層之間，屬於 nm 層級的排擠距離。(2)Interfibrillar segregation，無定形分子被排擠的距離較大於 IL segregation，即無定形分子被排擠到球晶內部晶層束與晶層束之間的區域，此為 nm ~ μm 層級的排擠距離。(3)Interspherulitic segregation，指無定形分子被排擠到球晶之外的區域，屬於最大的排擠距離，通常為 μm 層級以上。對於雙結晶成分摻合系統，由於雙成份有結晶速率的差別，當其中一成分先發生結晶時，另一結晶較慢的分子起初尚處於無定形態，這時候，segregation 行為與前述結晶/無定形態系統是相同的；但是當第二結晶成分亦發生結晶作用時，segregation 與結晶行為是互相競爭的，競爭的結果其最終的結晶/結晶態可以 A 及 B 兩種不同晶層的堆疊型式[16]。

PHB、PHBV 與其摻合體的研究

聚羥基丁酯(poly(3-hydroxybutyrate), PHB)最早是由 Lemoigne 在 1925 年所發現並將其離析與記述特徵[17]，從此之後，相關的研究便絡繹不絕。聚羥基酯類由於其本身所具有的生物可分解性與生物相容性，因此在近年來被廣泛的研究，但是又因為具有高結晶度與高熔點的特性，使材料具有相當的硬脆性質，加上熱的不穩定性，所以限制了應用的領域。為了改善材料在性質上的缺陷，以便拓展在未來的應用發展，就必須得運用一些方法來加以改善，一般常用的有化學合成、摻合及複合材料等方法。在聚羥基酯類的化學合成改質上，是利用化學合成在其均聚物的性質與相關家族材料的開發對其化學結構做設計改造，藉此改造或修飾材料的性質，或者是合成共聚物(copolymer)，藉由化學結構與組成的相互關係來變化材料的性質；在摻合改質上，則是以聚羥基酯類與其他高分子材料混合，利用成分組成於形態上的差異，達成改質的目的，本研究也是以此為基點，作為主要的材料製備方法。

聚羥基酯類與其共聚物已經與許多的高分子材料摻合[18]，而這些高分子材料可能具有非常不同的特質、生物可分解性或生物不可分解性、不同熔點與玻璃轉移溫度的無定形(amorphous)或結晶性(crystalline)的高分子材料；到目前為止，摻合的高分子材料包括了聚醚類(polyethers)、聚酯類(polyesters)以及聚醣類(polysaccharides)等，已經有了不少的研究[18-20]。在聚羥基酯類與其共聚物和其他高分子材料摻合的研究中，一般可以分為可混溶性摻合(miscible blending)與相容性摻合(compatible blending)兩種摻合系統；在可混溶性摻合包含了與 poly(ethylene oxide)(PEO)、poly(epichlorohydrin)(PECH)以及 poly(vinyl acetate)(PVAc)等系統，在部分可混溶性摻合包含了與 poly(methyl methacrylate)(PMMA)的系統，在相容性摻合包含了與 polycaprolactone(PCL)、ethylene-propylene rubber(EPR)、poly(butyl acrylate)(PBA)及 polysaccharides 等系統[18-20]。若是以摻合材料的無定形或結晶來區別的話，則可以分為無定形/無定形摻合、無定形/結晶摻合以及結晶/結晶摻合；聚羥基酯類與其共聚物皆屬於結晶型高分子材料，因此相關的摻合系統為無定形/結晶摻合與結晶/結晶摻合兩種系統，前者包含了如與 PVAc 以及 PMMA 等系統，後者包含了如與 PEO 以及 PCL 等系統。

高分子材料由於具有優異的功能性，使它們更為廣泛的應用在許多領域中，在高科技蓬勃發展的現今與將來，勢必也會趨向精密化以及高機能化；加上生物科技

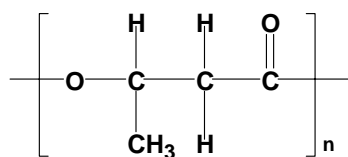
的急起直追，具有生物可分解性以及生物相容性的高分子材料，更是會被投注越來越多的研究。聚羥基酯類從發現至今已經有將近 80 年的時間，其所具有的生物可分解性以及生物相容性一直是備受我們矚目的特質，但是又因為高結晶度及高熔點造成本身材料性質上的硬脆，導致工業應用上的限制，這也是為什麼要利用摻合改質的主因之一。

本研究的目的是在於研究 PHB、PHBV 與其摻合體從熔融態冷卻的恆溫與非恆溫結晶行為，包括結晶動力和結晶形態，以及 PHB/PEO 和 PHBV/PEO 等摻合系統中，在不同摻合比例下對摻合系統結晶度、結晶速率和性質的影響，並且找出結晶數學模型，以作為未來相關材料開發與設計的基礎，並且探討 PHB 及 PHBV 與幾種結晶性高分子相容的特性，各以 PHB 以及 PHBV 摻合體作為模型系統加以探討摻合體形態的形成機制。

四、研究方法

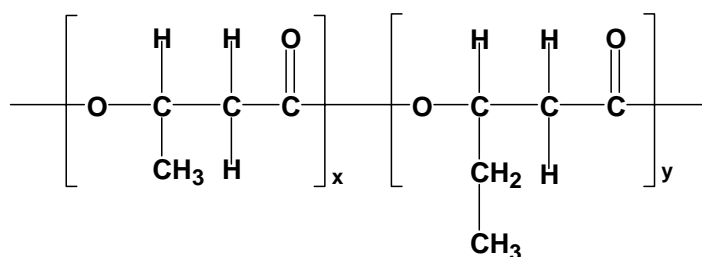
4.1 材料

- (1) 聚羥基丁酯，poly(3-hydroxybutyrate)，簡稱 PHB



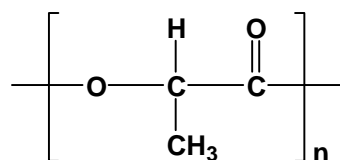
$T_g \approx 2.6^\circ\text{C}$; $T_m \approx 172^\circ\text{C}$; Aldrich Chemical Co.

- (2) 聚羥基丁酯羥基戊酯 poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)，簡稱 PHBV



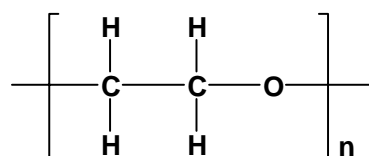
PHV 含 5wt% ; Aldrich Chemical Co.

- (3) 聚左旋乳酸，poly(L-lactide)，簡稱 PLA



$T_g \approx 48.5^\circ\text{C}$; $M_w = 10,000 \sim 150,000$; Aldrich Chemical Co.

- (4) 聚環氧乙烷，poly(ethylene oxide)，簡稱 PEO



$M_v = 100,000$; Aldrich Chemical Co.

- (5) 三氯甲烷(氯仿)，Chloroform $T_b = 60.5 \sim 61.5^\circ\text{C}$; 密度 1.492 ; TEDIA

4.2 儀器

4.2.1 偏光顯微鏡(Polarized Optical Microscope, POM)

- (1)顯微鏡 — 型號：CX41
廠商：OLYMPUS
- (2)控制器 — 型號：CI 94
廠商：Linkam
- (3)冷卻系統 — 型號：LNP 94/2
廠商：Linkam
- (4)數位相機 — 型號：COOLPIX 995
廠商：Nikon

4.2.2 示差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：TA2010
廠商：TA Instrument

4.2.3 傅利葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)

型號：Magna-IR 550
廠商：Nicolet

4.2.4 X-ray 繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)

4.2.5 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)

型號：DMA2010
廠商：TA Instrument

4.3 樣品製備

將PHB/PEO、PHBV/PEO以不同的重量比例混合，固成分總重 0.2g，以 15ml 的氯仿(Chloroform, CHCl_3)於 20ml 玻璃瓶(Vial)中混合，再置入 80°C 烘箱溶解 30 分鐘，後將澄清溶液注入培養皿中，於通風櫥中以加熱板緩緩加熱將溶劑揮發，在形成一層膜(film)後移走靜置於通風櫥中過夜，隔天置入 40°C 真空烘箱中 4 小時，隨後取下培養皿上的膜備用。

4.4 偏光顯微鏡(POM)觀測

將製備的膜置於加熱台，以 100°C/min 從室溫升溫至 200°C，在 200°C 恆溫 2 分鐘，再以 100°C/min 從 200°C 降溫至設定的結晶溫度，同時立即以 Nikon 數位相機攝影，隨後每隔 10 秒拍攝一張，直至結晶長滿攝影畫面為止。

4.5 示差掃描卡計(DSC)量測

4.5.1 T_g 、 T_c 及 T_m 的量測

將取適量的膜置入 DSC 爐中，以 60°C/min 從室溫升溫至 200°C，200°C 恆溫 2 分鐘，再以液氮淬冷至 -60°C，於 -60°C 恆溫 5 分鐘，以 10°C/min 從 -60°C 升溫至 200°C，並於 200°C 恆溫 2 分鐘，最後以 10°C/min 從 200°C 降溫至 -60°C。

4.5.2 恆溫結晶

將製備的膜置入加熱台中，以 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫升溫至 200°C ，於 200°C 恆溫 2 分鐘，迅速移至預先設定結晶溫度的 DSC 中恆溫。

4.6 傅利葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)量測

將製備的膜剪取適當大小，先以穿透式取得圖譜，再將膜置於 2mm 圓形 Teflon 片上，以加熱台(hot stage) 用 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫升溫至 200°C ，於 200°C 恆溫 2 分鐘，迅速移至預先設定結晶溫度的烘箱中，恆溫 3 天，再以穿透式取得圖譜。

4.7 X-ray 繞射儀(XRD)量測

將製備的膜剪取適當大小，再將膜置於 2mm 圓形玻璃片上，以加熱台(hot stage) 用 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫升溫至 200°C ，於 200°C 恆溫 2 分鐘，迅速移至預先設定結晶溫度的烘箱中，恆溫 3 天，再以 $0.6^{\circ}/\text{min}$ 從 $5^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 的 2θ 範圍作掃描，X-ray 波長為 0.154nm ，光源強度為 $40\text{ kV} / 40\text{ mA}$ ，取得 XRD 繞射圖譜。

五、結果與討論

5.1 PHB/PEO 摻合系統

5.1.1 球晶形態

在球晶形態的研究上，偏光顯微鏡(POM)是最常被用來觀察具雙折射現象的儀器。如圖 5.1 所示，為純 PHB 在不同恆溫結晶溫度下的球晶形態偏光顯微鏡圖，在圖中顯示出明顯的馬爾他十字的球晶結構，而且隨著恆溫結晶溫度的降低，在畫面上球晶數目有增加的趨勢，球晶大小則降低；另外，圖中也顯示出明顯的環帶狀結構，因此 PHB 具有晶片扭轉(twisting)的現象，而且其中的亮暗干涉環帶的間隔大小並沒有隨著恆溫結晶溫度的上升或降低而有顯著的變化，即扭轉週期(約為 20 μ m)與恆溫結晶溫度沒有顯著的關係。在 PHB/PEO 摻合體系上，一樣有馬爾他十字的球晶結構，隨著恆溫結晶溫度的降低，在畫面上球晶數目也有增加的趨勢，球晶大小則降低；環帶狀結構仍然明顯的存在，但是隨著 PEO 比例的增加而漸趨不明顯。如圖 5.2 所示，在 PHB/PEO 摻合系統中，當處於 70 $^{\circ}$ C 的恆溫結晶溫度時，隨著 PEO 摻合比例的增加，其環帶狀結構會隨著產生扭曲，亦即沿徑向生長的晶片其扭轉週期呈不規則成長，因此導致環帶狀結構扭曲成波浪環帶狀結構；這是由於在高於 PEO 熔點(約 60 $^{\circ}$ C)的恆溫結晶溫度下，此時 PEO 大部分處於無定形狀態，當 PHB 結晶形成過程中，由於被排擠於晶層與晶層間，導致朝各方向放射狀生長的 PHB 晶層受到影響而有扭轉週期不規則的現象產生。當處於 50 $^{\circ}$ C 的恆溫結晶溫度時，如圖 5.3 所示，隨著 PEO 摻合比例的增加，畫面上除了原有的環帶狀結構外，還散佈覆蓋為數眾多的結晶顆粒；這是由於在低於 PEO 熔點的恆溫結晶溫度下，PEO 開始陸續產生結晶，並且填充於 PHB 晶層或球晶間的空間所造成的結果。

在 PHB/PEO 摻合系統中，不論是在不同恆溫結晶溫度或者是不同摻合比例下，球晶中馬爾他十字圖形中暗帶的位置與相互垂直的起偏光板和檢偏光板皆呈平行，依據 Stein 的定義，為正常(usual)球晶形態。

5.1.2 結晶動力

在 PHB/PEO 的結晶動力方面，利用已設定的恆溫結晶溫度，再攝影不同時間點的 POM 影像，假設每個球晶其成長速率相同，取影像中較易觀察而且較無干擾的球晶，估算出球晶半徑對時間的關係，繪製成圖，如圖 5.4 所示；經由線性回歸求出其斜率，此斜率值即為該恆溫結晶溫度時的球晶成長速率，如圖 5.5 所示，並且比較不同摻合比例的差異。如圖 5.6 所示，在 PHB/PEO 摻合系統中，在一樣的恆溫結晶溫度下，隨著 PEO 含量的增加，大致上球晶成長速率會跟隨著降低，這是因為 PEO 的摻入導致球晶在成長時受到干擾所造成。

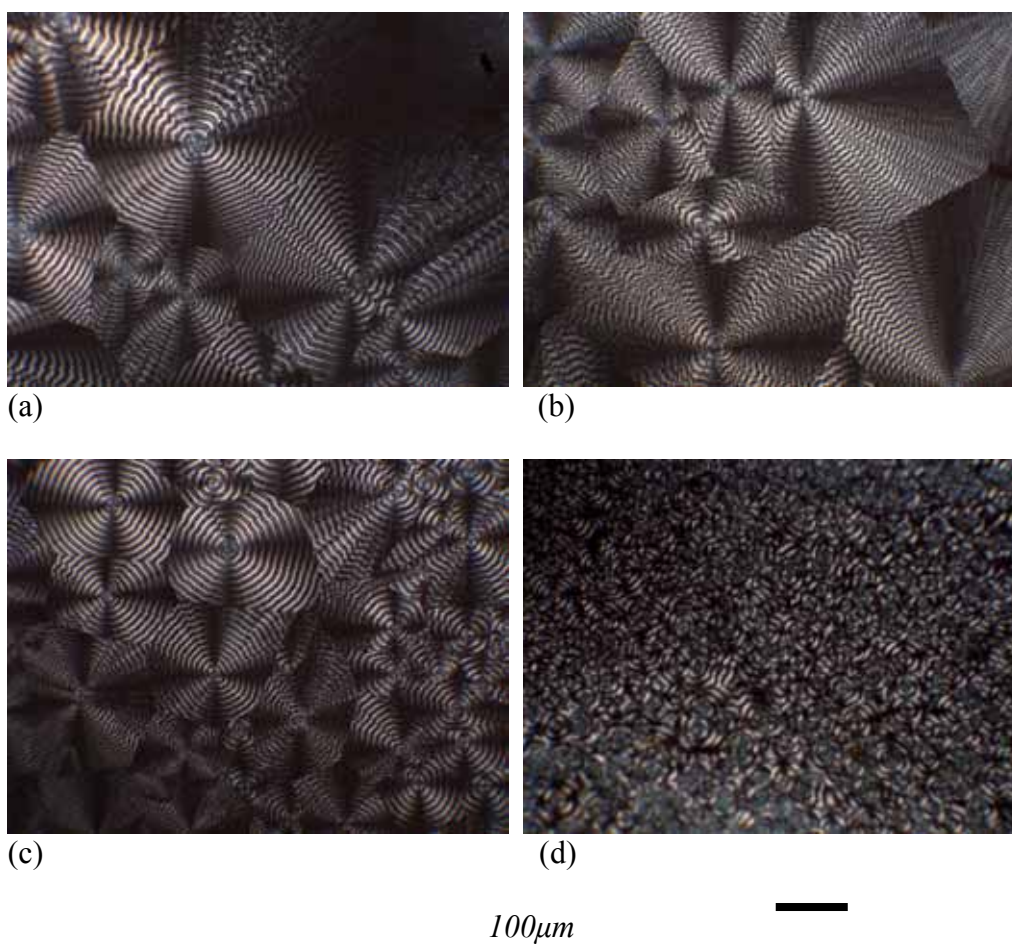


圖 5.1 PHB 在不同恆溫結晶溫度下的球晶形態

(a) 75°C (b) 65°C (c) 55°C (d) 45°C

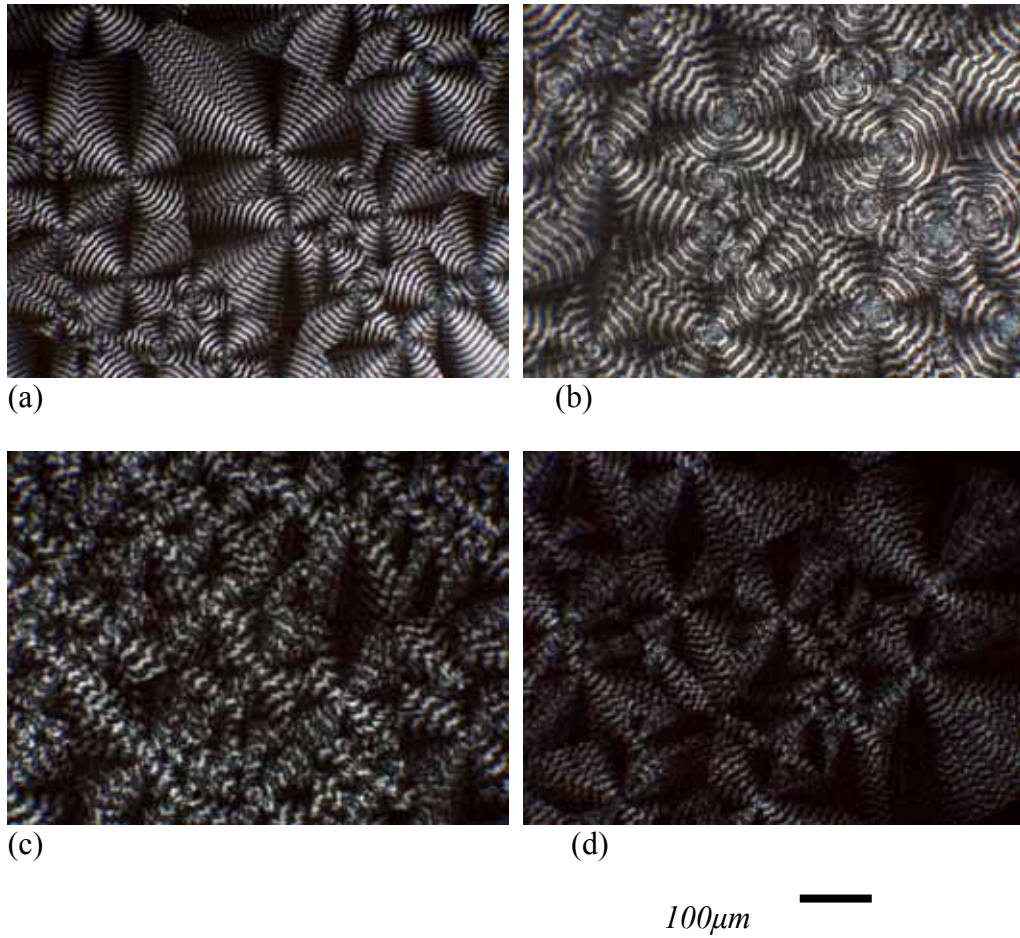


圖 5.2 PHB/PEO 摻合系統在 70°C 恆溫結晶溫度下的球晶形態
 (a)PHB (b)PHB/PEO 8/2 (c)PHB/PEO 5/5 (d)PHB/PEO 2/8

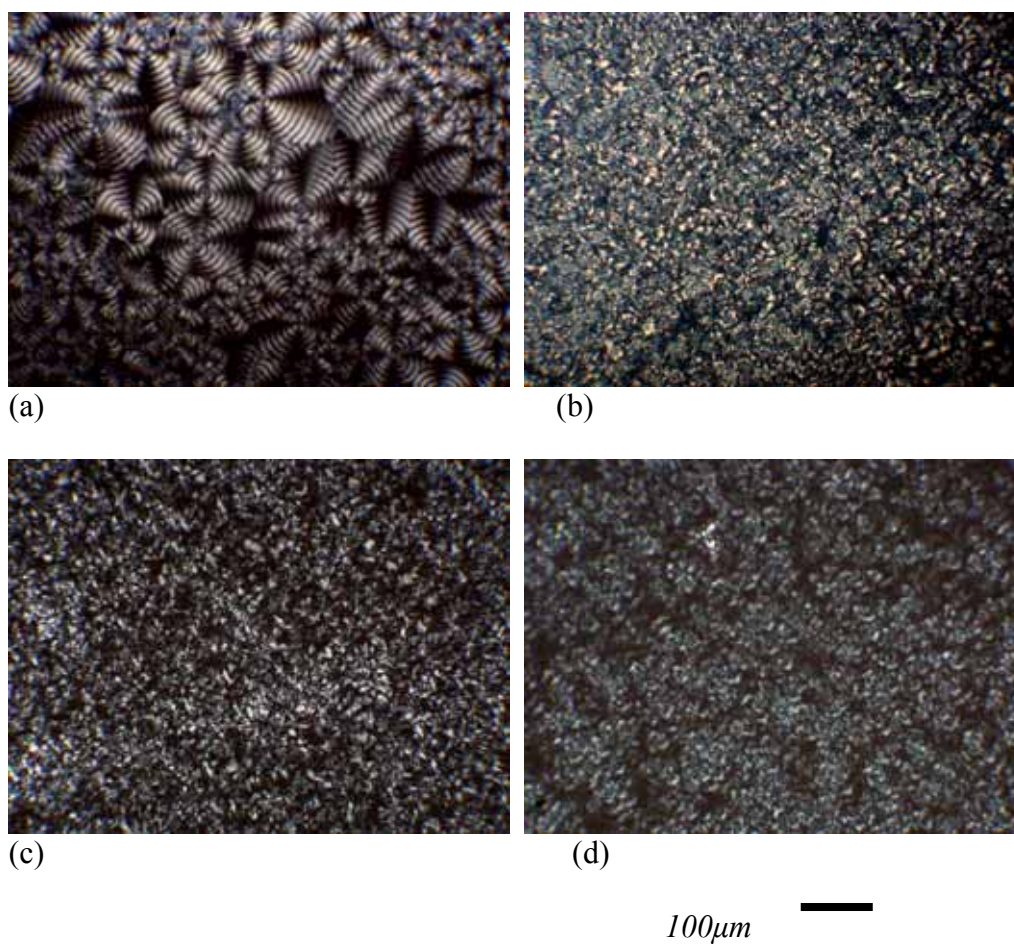


圖 5.3 PHB/PEO 摻合系統在 50°C 恆溫結晶溫度下的球晶形態

(a) PHB (b)PHB/PEO 8/2 (c)PHB/PEO 5/5 (d)PHB/PEO 2/8

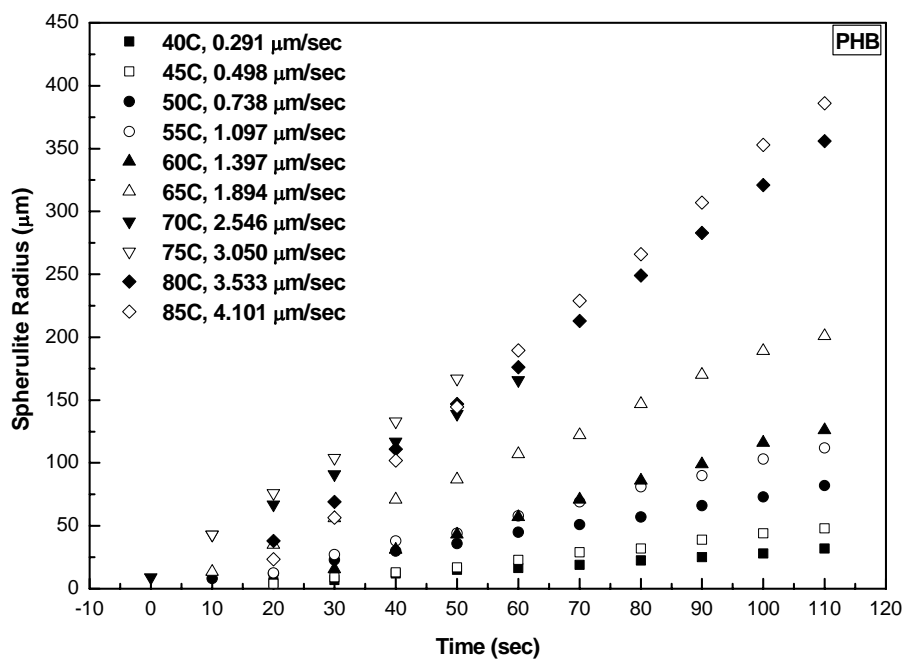


圖 5.4 PHB 球晶半徑對時間關係圖

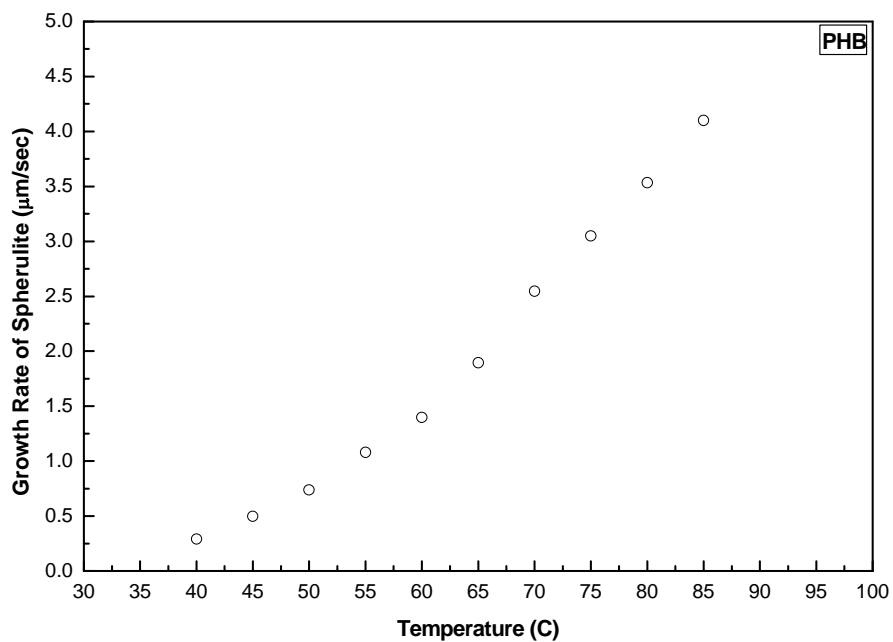


圖 5.5 PHB 球晶成長速率對恆溫結晶溫度關係圖

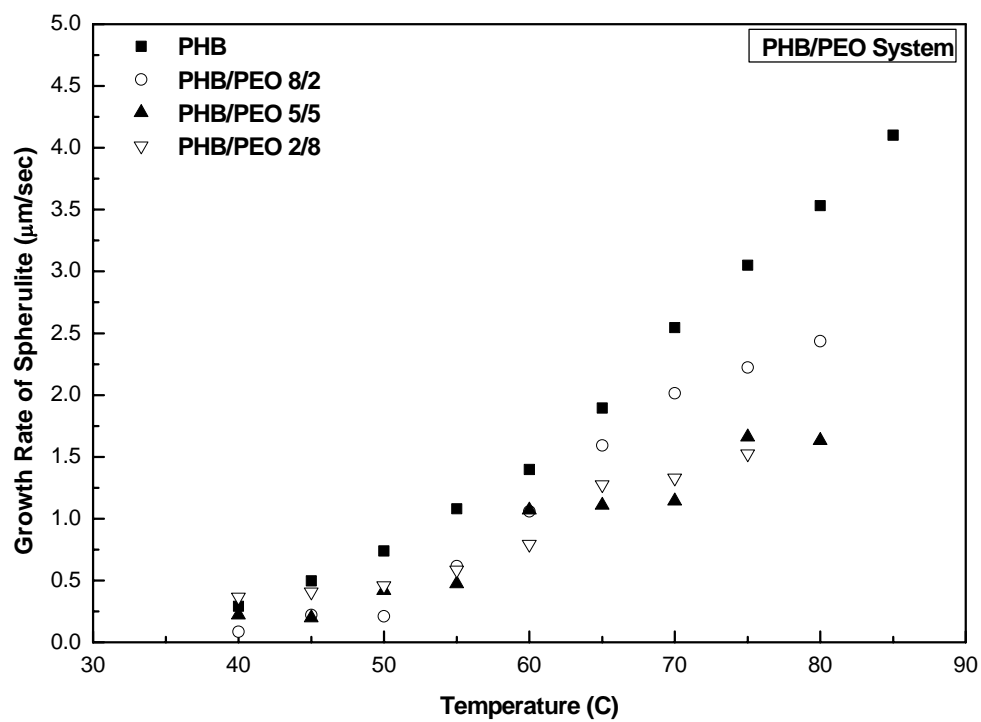


圖 5.6 PHB/PEO 系統球晶成長速率對恆溫結晶溫度關係圖

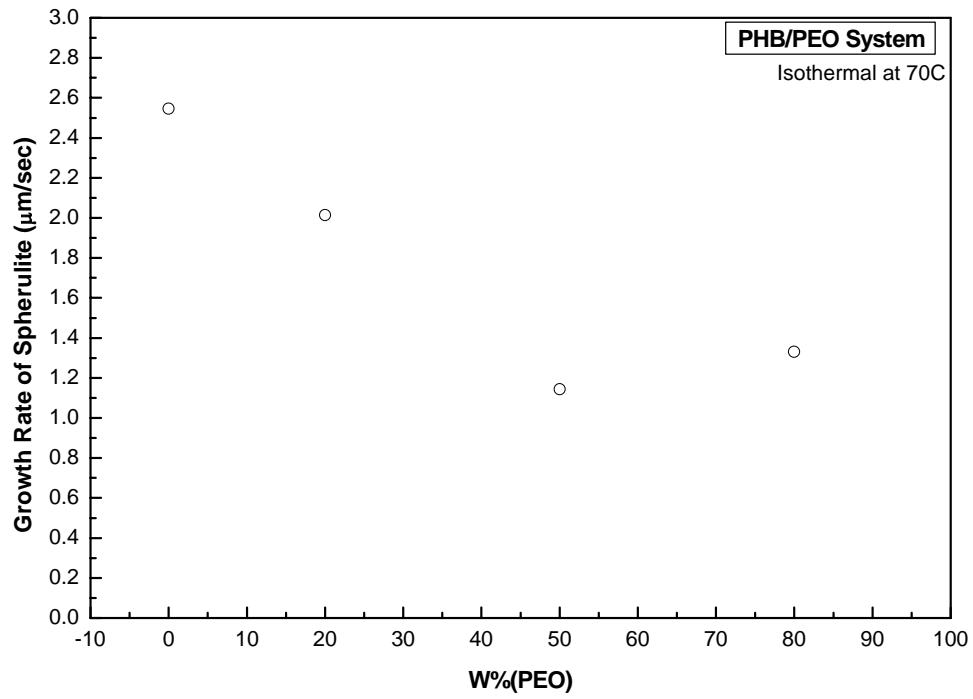


圖 5.7 PHB/PEO 系統 70°C 球晶成長速率對 PEO 重量百分率關係圖

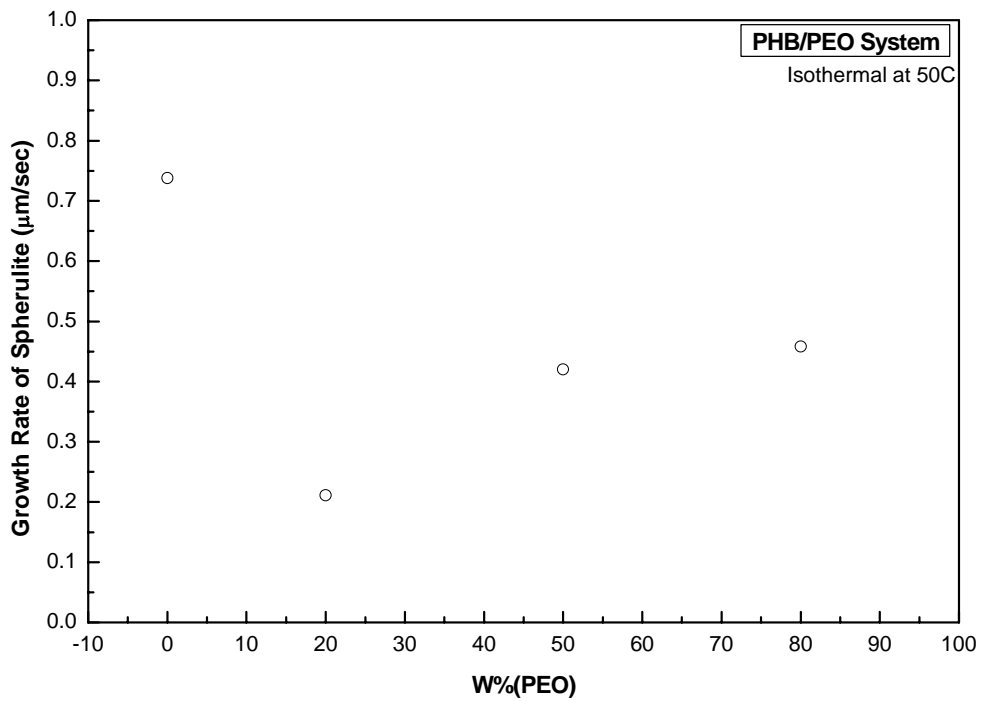


圖 5.8 PHB/PEO 系統 50°C 球晶成長速率對 PEO 重量百分率關係圖

5.1.3 FTIR 分析

對於結晶性的聚酯類高分子，在幾個IR帶會對結晶度的改變特別明顯，而其中最常用的是羰基($\text{C}=\text{O}$, carbonyl group)拉伸振動(stretching vibration)的IR特性吸收帶；在 1741cm^{-1} 時為無定形區的羰基拉伸振動IR帶，而 1724cm^{-1} 時為結晶區的羰基拉伸振動IR帶。甲基(CH_3)的對稱搖晃(wagging) IR帶則約在 1380cm^{-1} ；高分子鏈的螺旋結構振動IR帶則在 1230cm^{-1} ；醚基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ether group)其對稱拉伸振動約在 1133cm^{-1} ，非對稱拉伸振動約在 1186cm^{-1} 。

在PHB結構中，如圖 5.9 所示，其羰基約在 1725cm^{-1} 左右，而在PEO中，沒有羰基的存在；如圖 5.10 所示，PHB/PEO摻合系統中，隨著PEO摻合比例的增加，羰基的IR帶的吸收強度下降。

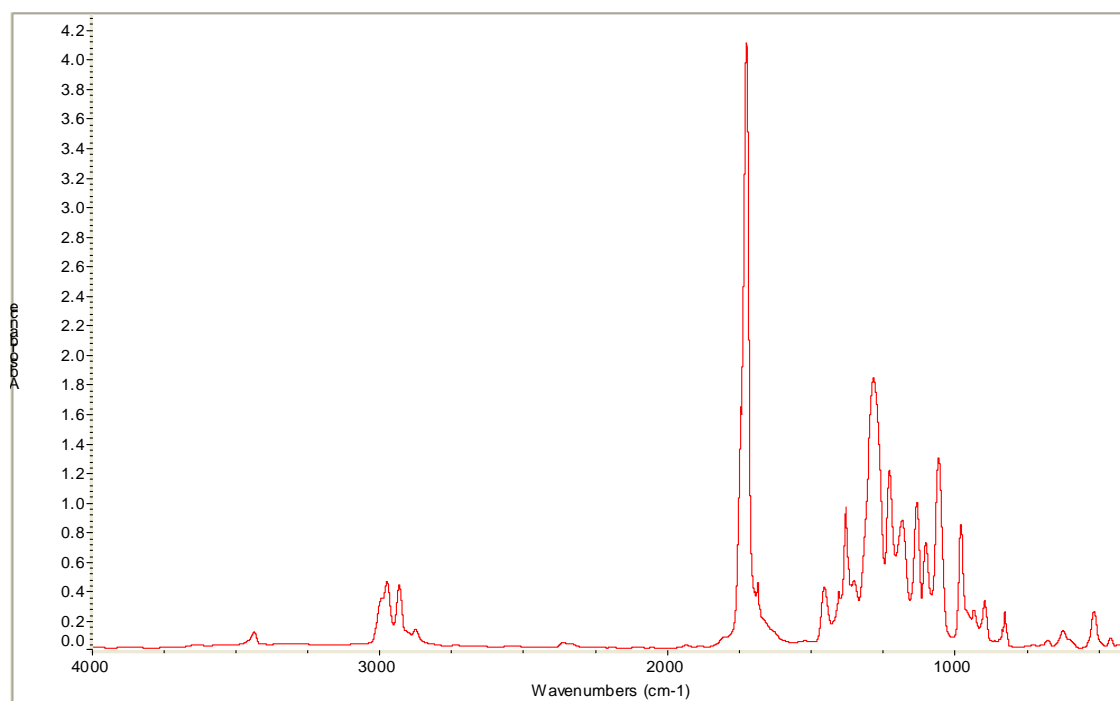


圖 5.9 PHB 膜的穿透式 FTIR 圖

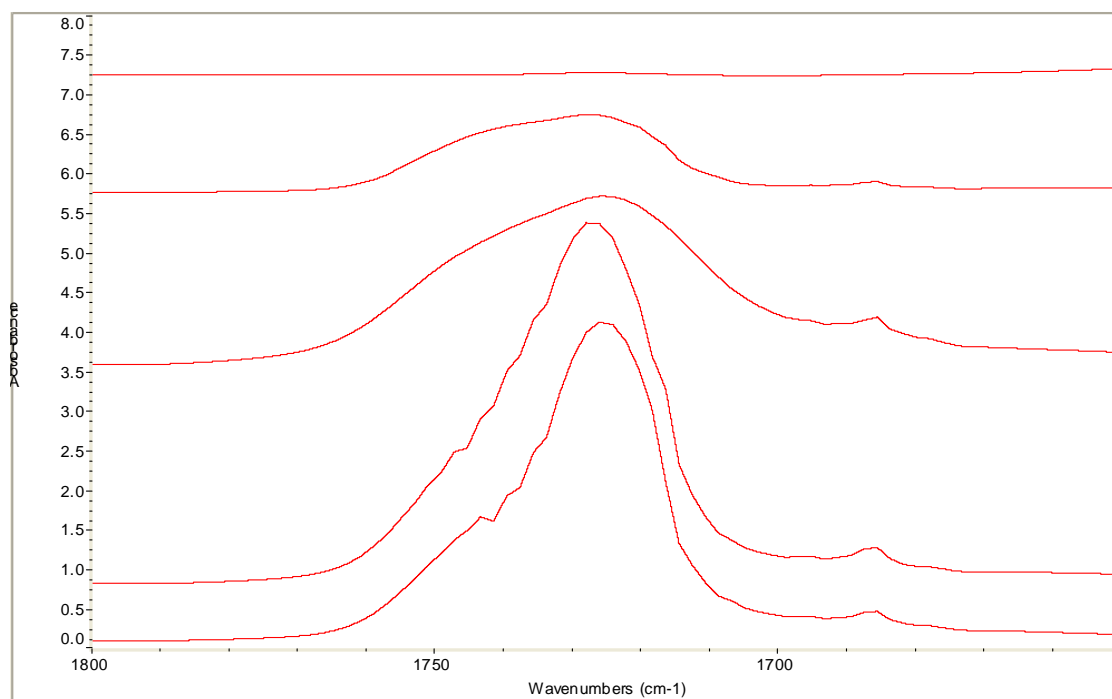


圖 5.10 PHB/PEO 摻合系統羰基拉伸振動的 FTIR 圖

5.1.4 DSC

在DSC測量中，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的變溫速率加以升溫與降溫，為了獲得玻璃轉移溫度(T_g)，須在第一次升溫及恆溫達到無定形態，再以液氮淬冷(quench)至樣品的玻璃轉移溫度以下，因為玻璃轉移溫度為無定形態的特性，再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫，即可獲得玻璃轉移溫度。在第一次的升溫過程中，如圖 5.11 所示，可以得到PHB的熔點(T_m)約為 173°C ，其焓(ΔH)約為 103.3 J/g ；經過淬冷後，在第二次的升溫過程中，如圖 5.12 所示，玻璃轉移溫度(T_g)約為 3.06°C ，過冷結晶溫度(T_c)約為 41°C ，其焓(ΔH)約為 -35.89 J/g ，熔點(T_m)約為 176°C ，其焓(ΔH)約為 98.14 J/g ；在第二次的降溫過程中，如圖 5.29 所示，其過冷結晶溫度(T_c)約為 70°C ，其焓(ΔH)約為 -66.2 J/g 。

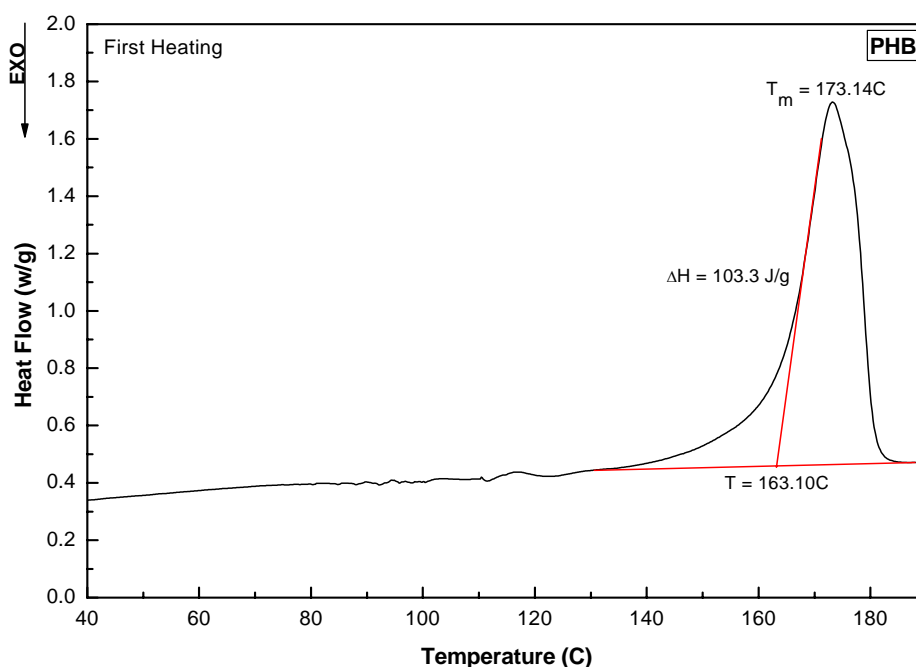


圖 5.11 PHB 第一次升溫 DSC 圖

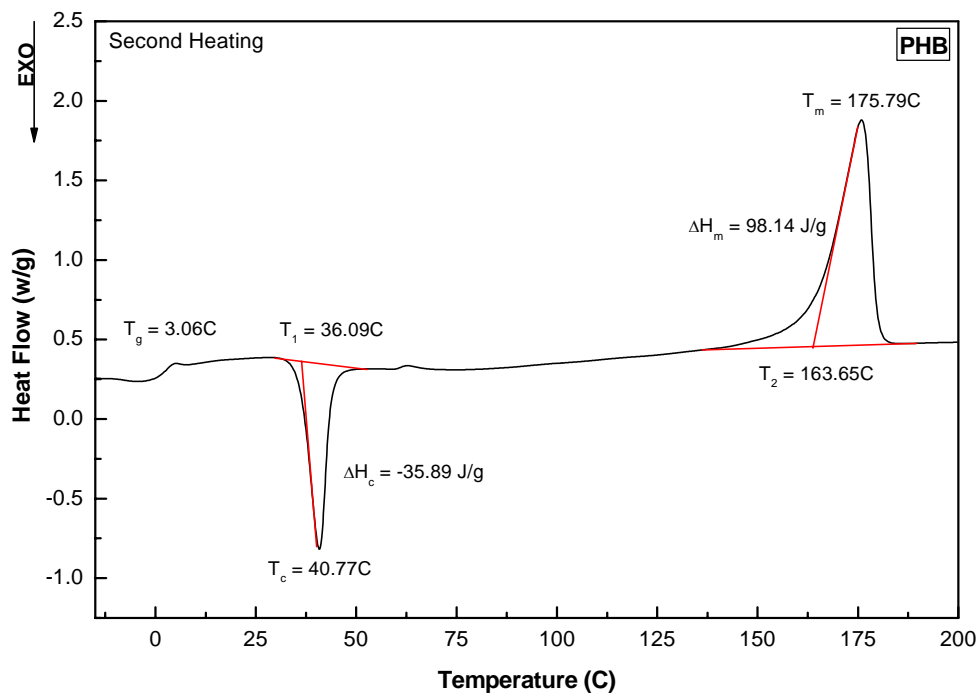


圖 5.12 PHB 第二次升溫 DSC 圖

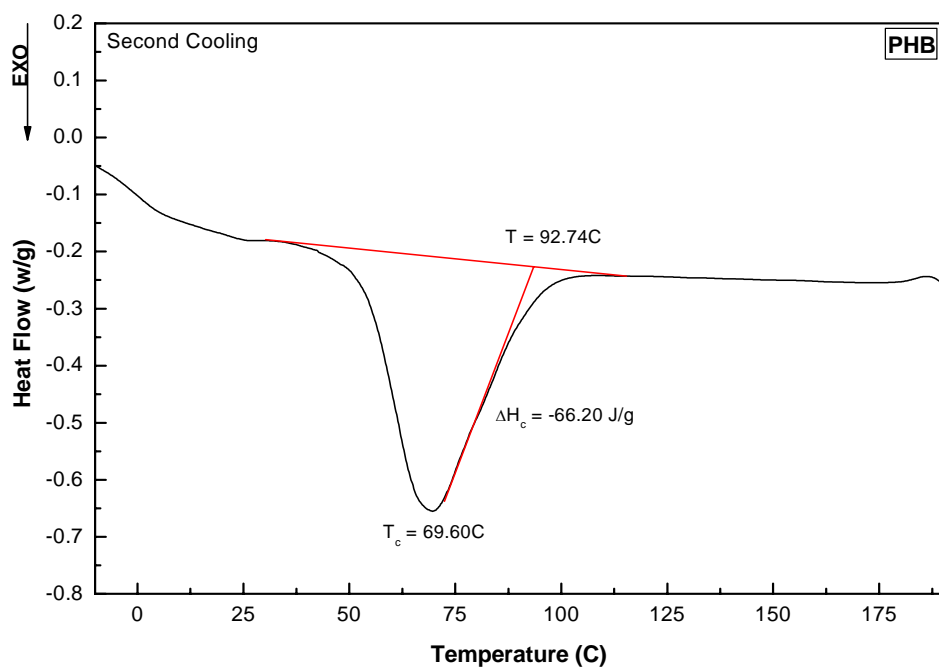


圖 5.13 PHB 第二次降溫 DSC 圖

5.2 PHBV5/PEO 摻合系統

5.2.1 球晶形態

如圖 5.14 所示，為純 PHBV5 在不同恆溫結晶溫度下的球晶形態偏光顯微鏡圖，在圖中顯示出明顯的馬爾他十字的球晶結構，而且隨著恆溫結晶溫度的降低，在畫面上球晶數目有增加的趨勢，球晶大小則降低；另外，圖中也顯示出明顯的環帶狀結構，因此 PHBV5 一樣具有晶片扭轉的現象，而且其中的亮暗干涉環帶的間隔大小隨著恆溫結晶溫度的降低而有變小的趨勢，即扭轉週期(約為 $39\mu\text{m} \sim 26\mu\text{m}$)與恆溫結晶溫度有關；另外，隨著恆溫結晶溫度的升高，環帶狀結構呈波浪狀扭曲的現象越明顯。在 PHB/PEO 摻合體系上(圖 5.15)，一樣有馬爾他十字的球晶結構，隨著恆溫結晶溫度的降低，在畫面上球晶數目有增加的趨勢，球晶大小則降低；環帶狀結構仍然明顯的存在，但是隨著 PEO 比例的增加而漸趨不明顯。。此外，隨著恆溫結晶溫度的升高，環帶狀結構呈波浪狀扭曲的現象就越明顯。

如圖 5.16 所示，在 PHBV5/PEO 摻合系統中，當處於 70°C 的恆溫結晶溫度時，隨著 PEO 摻合比例的增加，其環帶狀結構會隨著產生扭曲，亦即沿徑向生長的晶片其扭轉週期呈不規則成長，因此導致環帶狀結構扭曲成波浪環帶狀結構，甚至在 PHBV5/PEO 2/8 的比例時扭曲成星芒放射狀環帶結構；這是由於在高於 PEO 熔點(約 60°C)的恆溫結晶溫度下，此時 PEO 大部分處於無定形狀態，當 PHB 結晶形成過程中，由於被排擠於晶層與晶層間，導致朝各方向放射狀生長的 PHB 晶層受到影響而有扭轉週期不規則的現象產生，而且程度比 PHB 嚴重。當處於 50°C 的恆溫結晶溫度時，如圖 5.17 所示，隨著 PEO 摻合比例的增加，畫面上除了原有的環帶狀結構外，還散佈覆蓋為數眾多的結晶顆粒；這是由於在低於 PEO 熔點的恆溫結晶溫度下，PEO 開始陸續產生結晶，並且填充於 PHBV5 晶層或球晶間的空間所造成的結果。

在 PHBV5/PEO 摻合系統中，不論是在不同恆溫結晶溫度或者是不同摻合比例下，球晶中馬爾他十字圖形中暗帶的位置與相互垂直的起偏光板和檢偏光板皆呈平行，依據 Stein 的定義，為正常(usual)球晶形態。

5.2.2 結晶動力

在 PHBV5/PEO 的結晶動力方面，一樣利用已設定的恆溫結晶溫度，再攝影不同時間點的 POM 影像，假設每個球晶其成長速率相同，取影像中較易觀察而且較無干擾的球晶，估算出球晶半徑對時間的關係，繪製成圖，如圖 5.18 所示；經由線性回歸求出其斜率，此斜率值即為該恆溫結晶溫度時的球晶成長速率，如圖 5.19 所示，並且比較不同摻合比例的差異。如圖 5.20、5.21 所示，在 PHB/PEO 摻合系統中，在一樣的恆溫結晶溫度下，隨著 PEO 含量的增加，大致上球晶成長速率會跟隨著降低，這是因為 PEO 的摻入導致球晶在成長時受到干擾所造成。

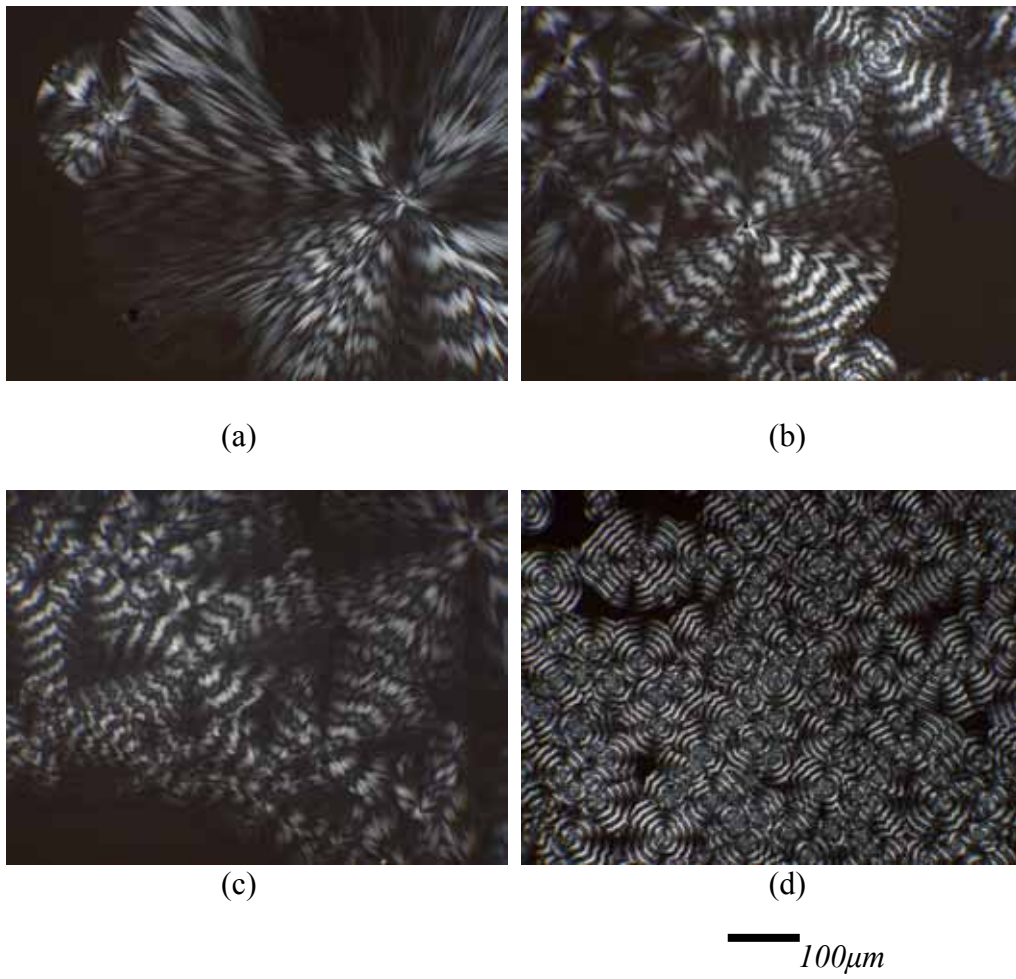


圖 5.14 PHBV5 在不同恆溫結晶溫度下的球晶形態
(a) 75°C (b) 65°C (c) 55°C (d) 45°C

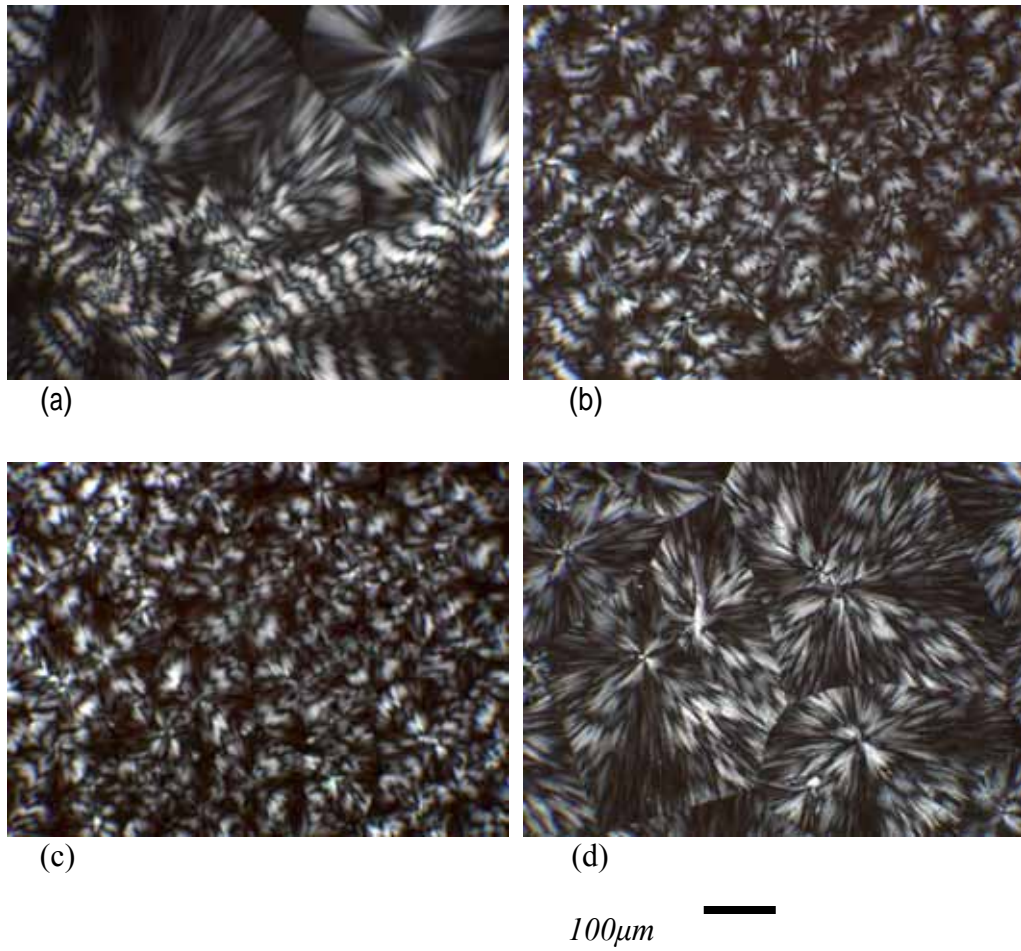


圖 5.15 PHBV5/PEO 摻合系統在 70°C 恆溫結晶溫度下的球晶形態

(a)PHBV5 (b)PHBV5/PEO 8/2 (c)PHBV5/PEO 5/5 (d)PHBV5/PEO 2/8

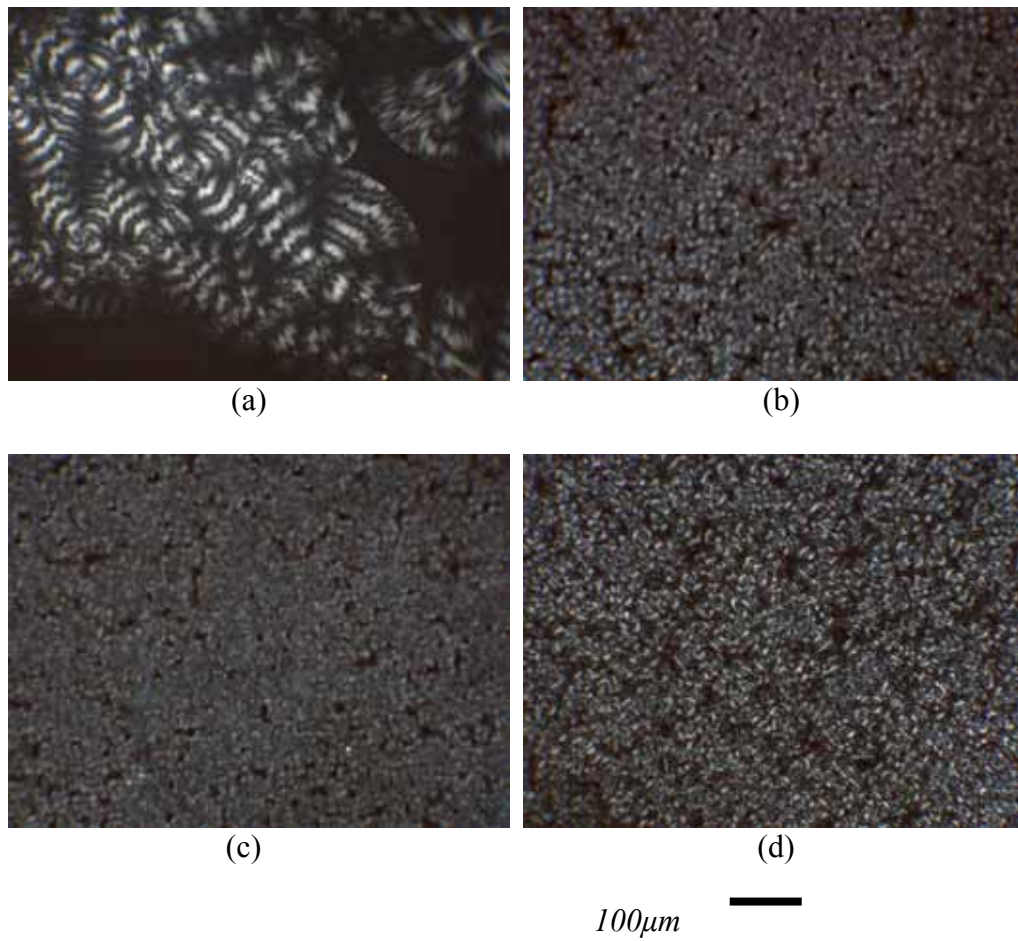


圖 5.16 PHBV5/PEO 摻合系統在 50°C 恆溫結晶溫度下的球晶形態

(a) PHBV5 (b)PHBV5/PEO 8/2 (c)PHBV5/PEO 5/5 (d)PHBV5/PEO 2/8

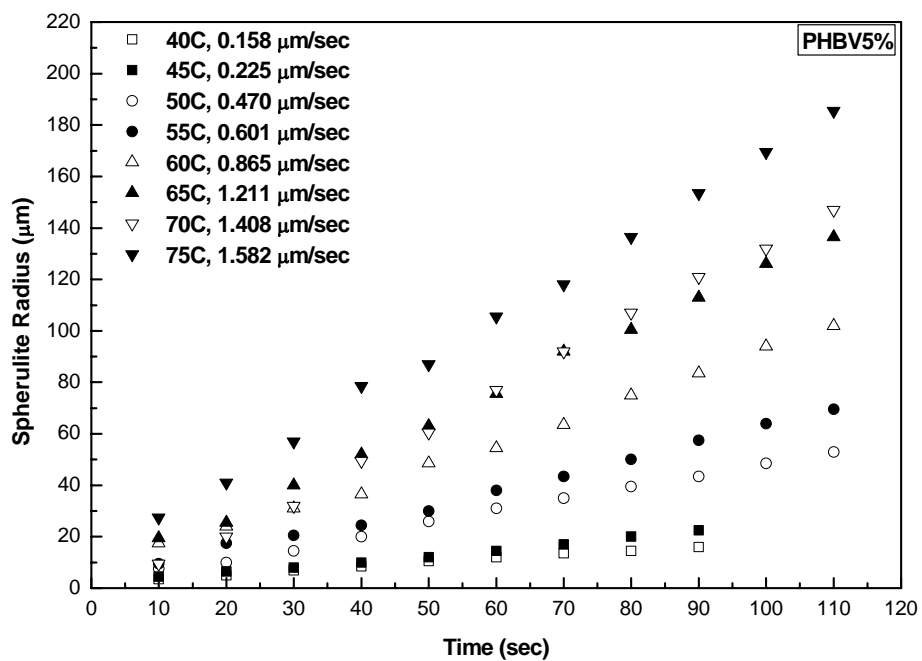


圖 5.17 PHBV5 球晶半徑對時間關係圖

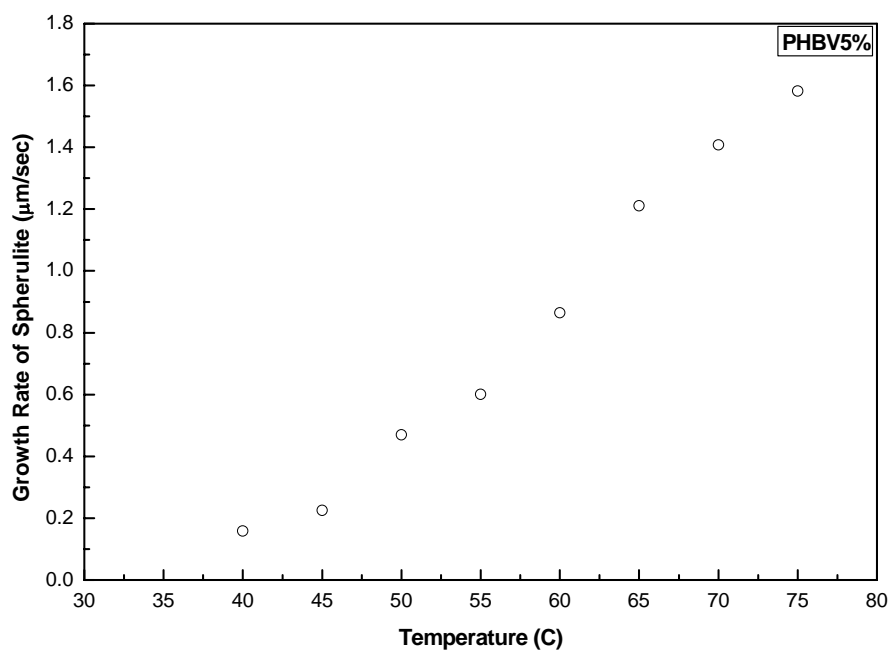


圖 5.18 PHBV5 球晶成長速率對恆溫結晶溫度關係圖

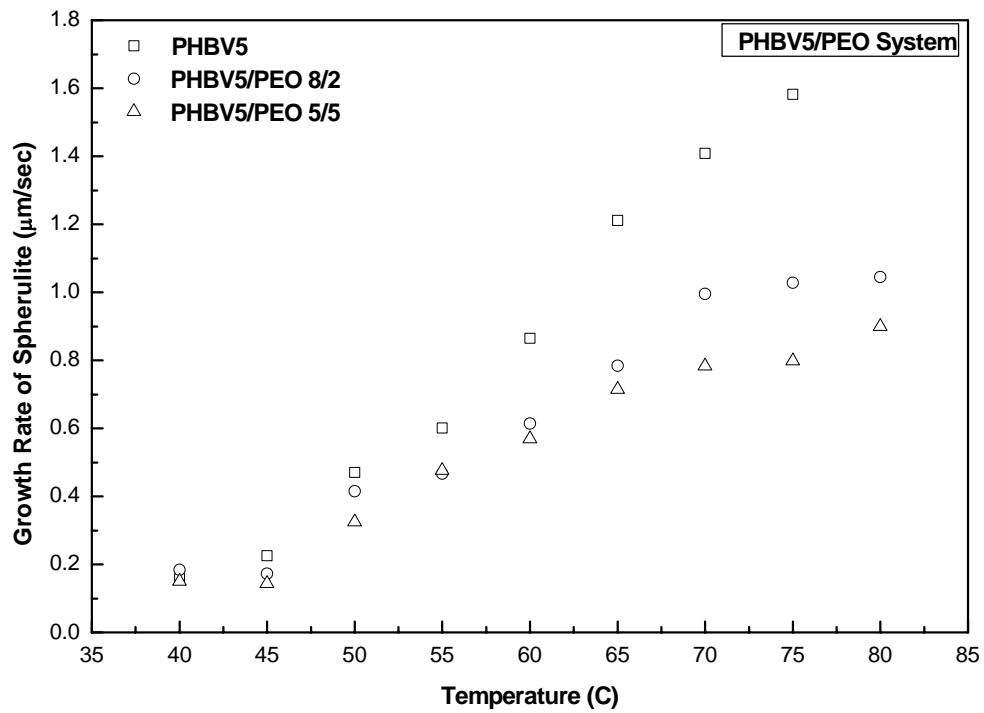


圖 5.19 PHBV5/PEO 系統球晶成長速率對恆溫結晶溫度關係圖

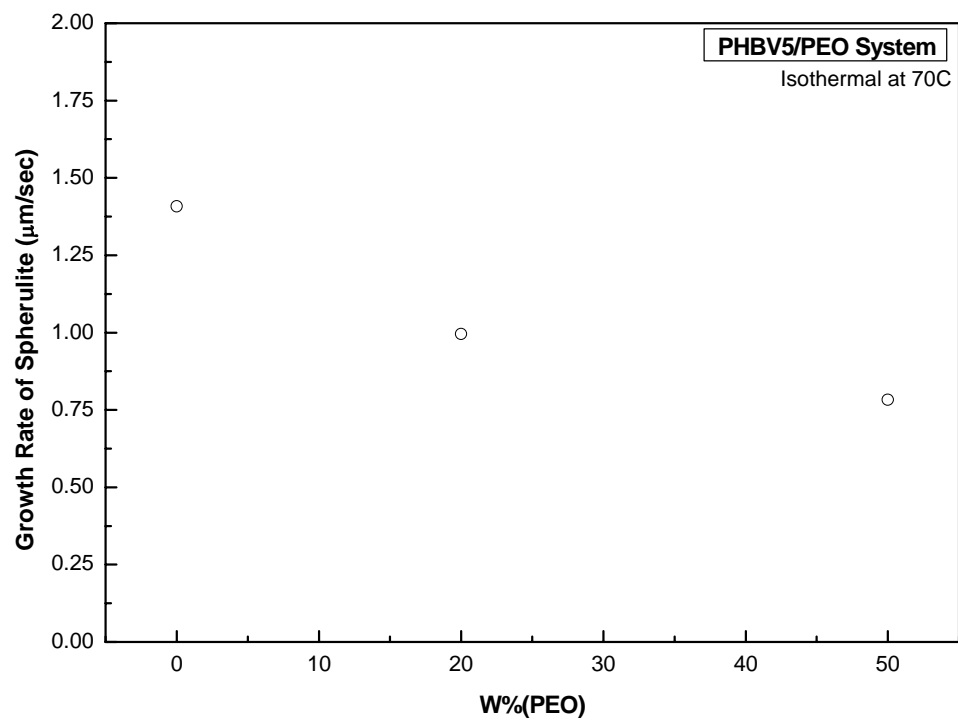


圖 5.20 PHBV5/PEO 系統 70°C 球晶成長速率對 PEO 重量百分率關係圖

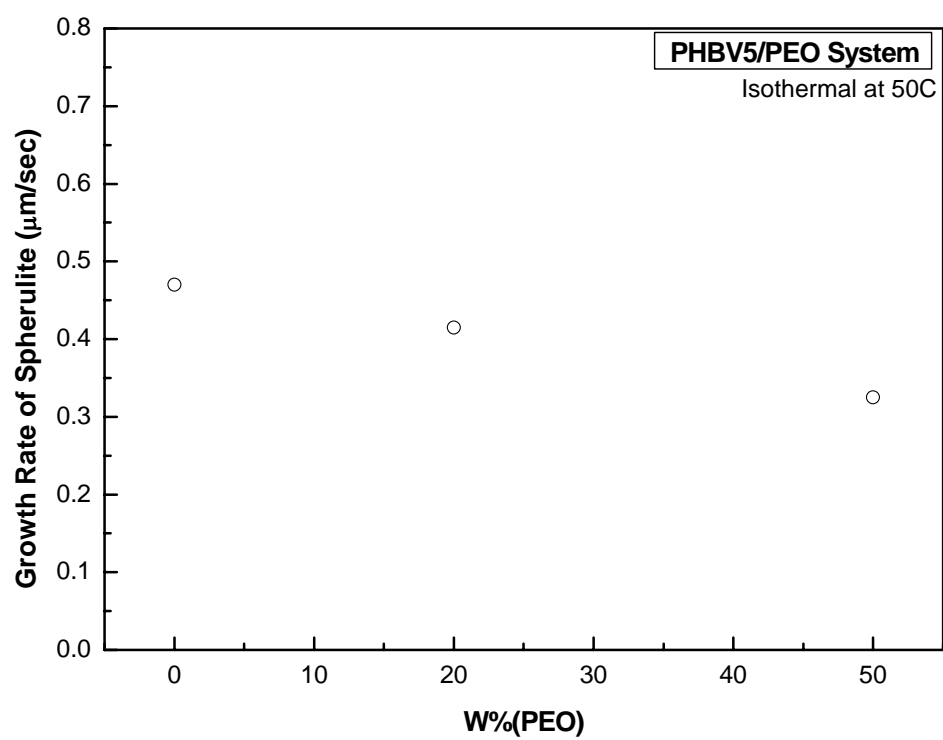


圖 5.21 PHBV5/PEO 系統 50°C 球晶成長速率對 PEO 重量百分率關係圖

5.2.3 FTIR 分析

對於結晶性的聚酯類高分子，在幾個IR帶會對結晶度的改變特別明顯，而其中最常用的是羰基($\text{C}=\text{O}$, carbonyl group)拉伸振動(stretching vibration)的IR特性吸收帶；在 1741cm^{-1} 時為無定形區的羰基拉伸振動IR帶，而 1724cm^{-1} 時為結晶區的羰基拉伸振動IR帶。甲基(CH_3)的對稱搖晃(wagging) IR帶則約在 1380cm^{-1} ；高分子鏈的螺旋結構振動IR帶則在 1230cm^{-1} ；醚基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ether group)其對稱拉伸振動約在 1133cm^{-1} ，非對稱拉伸振動約在 1186cm^{-1} 。

在PHB結構中，如圖 5.22 所示，其羰基約在 1725cm^{-1} 左右，而在PEO中，沒有羰基的存在；在PHB/PEO摻合系統中，隨著PEO摻合比例的增加，羰基的IR帶的吸收強度下降。

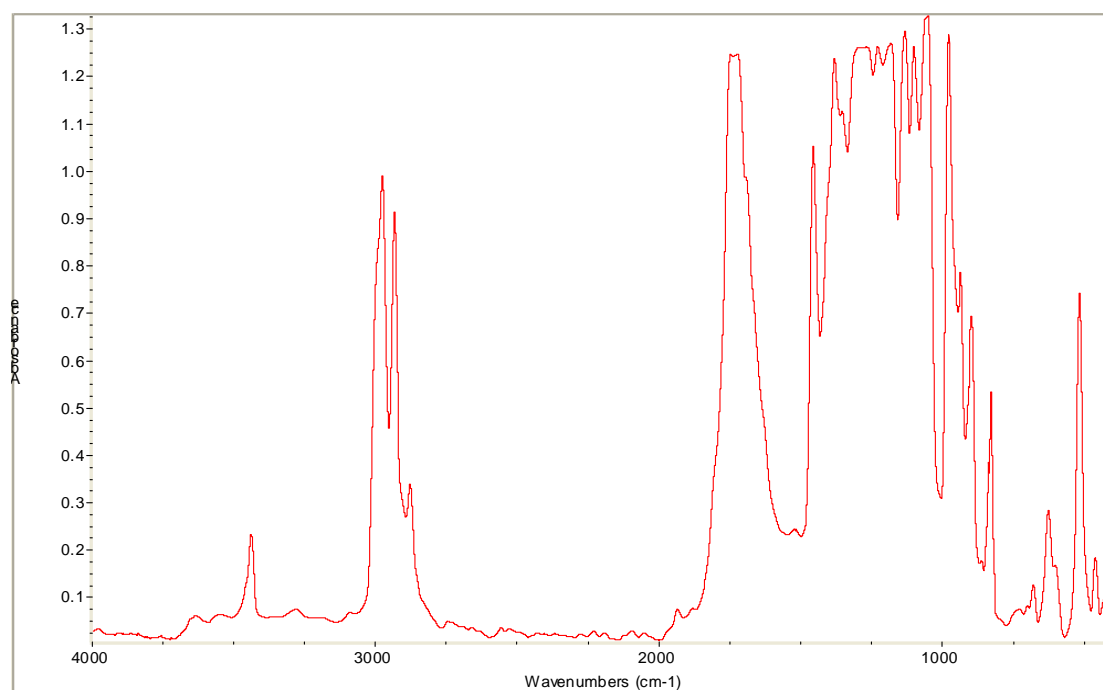


圖 5.22 PHBV5 製備成膜做穿透式的 FTIR 圖

5.2.4 DSC 分析

在DSC測量中，一樣是以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的變溫速率加以升溫與降溫；在第一次的升溫過程中，如圖 5.23 所示，可以得到PHBV5 的熔點(T_m)約為 158°C ，其焓(ΔH)約為 71.44 J/g ；經過淬冷後，在第二次的升溫過程中，如圖 5.24 所示，玻璃轉移溫度(T_g)約為 1.8°C ，過冷結晶溫度(T_c)約為 49°C ，其焓(ΔH)約為 -16.48 J/g ，熔點(T_m)約為 165°C ，其焓(ΔH)約為 30.11 J/g ；在第二次的降溫過程中，如圖 5.25 所示，其過冷結晶溫度(T_c)約為 62°C ，其焓(ΔH)約為 -18.54 J/g 。在第一次升溫與第二次升溫的過程中，其熔點都有兩個，這可能是由於融熔再結晶或者是兩種不同組成共聚合體所造成，還要再進一步的證實。

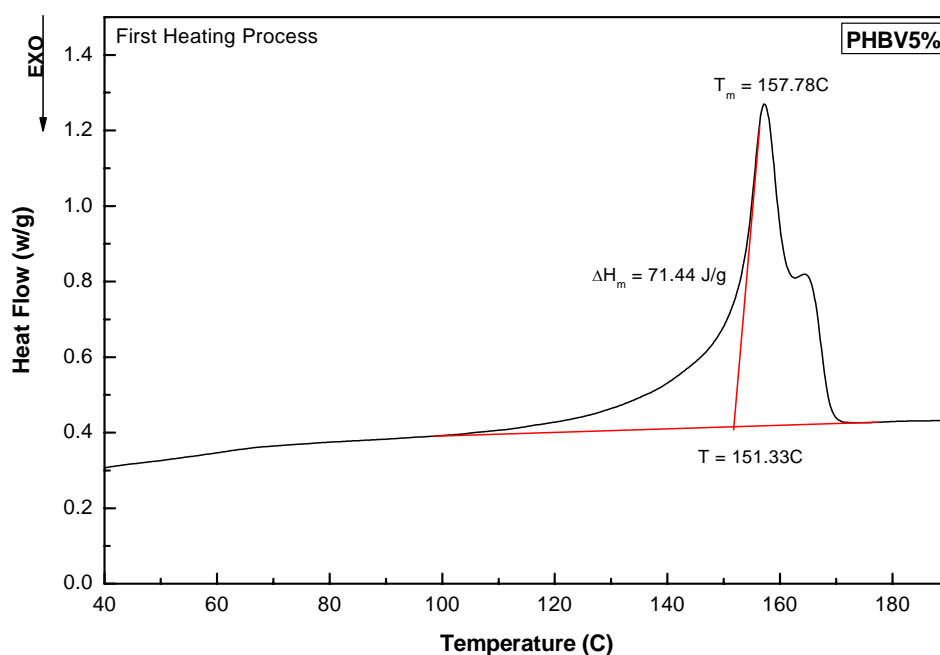
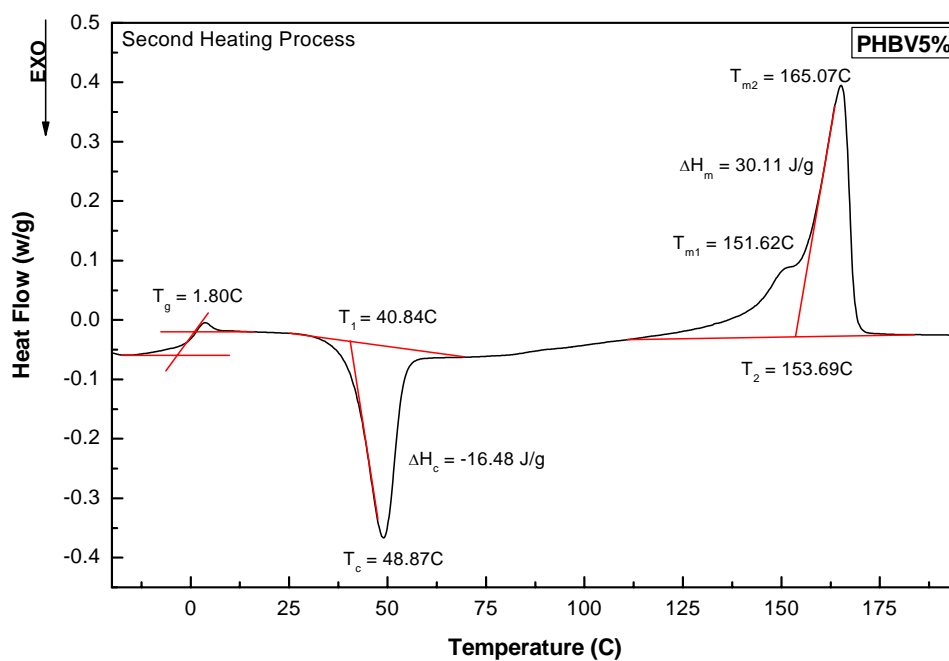


圖 5.23 PHBV5 第一次升溫 DSC 圖



圖

5.24 PHBV5 第二次升溫 DSC 圖

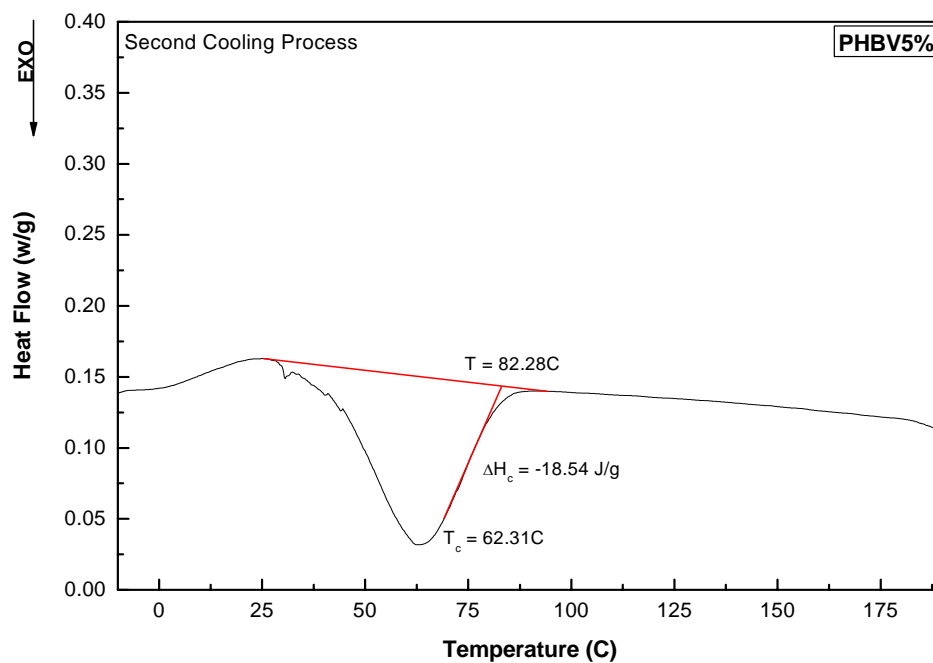


圖 5.25 PHBV5 第二次降溫 DSC 圖

5.2.5 XRD 分析

將在 50°C 的恆溫結晶溫度下結晶 3 天的 PHBV5/PEO 摻合系統，以不同摻合比例，在 0.6° /min 的掃描速度下掃描從 5° 到 35° 的 2 θ 範圍，即可獲得如圖 5.26 的 XRD 圖。利用曲線下面積作為 A_t ，代表包含無定形區與結晶區的總值，而 (020)、(110) 等結晶峰面積作為 A_c ，代表結晶區的值，兩者相減即為 A_a ，最後把 A_c 除以 A_a ，便可獲得由 XRD 計算出的結晶度 $X_{X\text{-Ray}}$ 。根據文獻上的研究，如圖 5.26 所示，PHBV5 在 2 θ 約為 13° 與 17° 的 (020) 及 (110) 晶面最為明顯，這同時也存在於 PHB 的 XRD 繞射圖中；其次則是在 20° 的 (021)、22° 的 (101)、22.5° 的 (111)、25.5° 的 (121) 及 27° 的 (040) 等晶面，這些都是用來判斷 PHB 及 PHBV 的特性晶面峰。

PEO 在 50°C 的恆溫結晶溫度下經由圖形的判斷幾乎完全為無定形態，圖中並沒有存在特別明顯的特性晶面峰，但是 PEO 一般在分類上是屬於結晶性高分子，最有可能的原因是由於 PHBV5/PEO 摻合系統在 50°C 的恆溫結晶溫度下結晶，此一結晶溫度接近 PEO 的熔點(約為 60°C)，可能已經有相當部份的 PEO 熔融，因此形成無定形態。所以，當 PEO 的摻合比例上升，原本由 PHBV5 展現的特性晶面峰逐漸被 PEO 的無定形態所影響，造成特性晶面峰逐漸消失的現象，各 PHBV5/PEO 摻合比例的相關趨勢可見圖 5.27，其明顯表現出隨 PEO 摻合比例增加的趨勢。

藉由 XRD 圖所計算出的結晶度，繪製成圖 5.28 的關係圖，結果發現，當 PHBV5/PEO 摻合系統處於 50°C 恆溫結晶溫度下恆溫結晶 3 天，隨著 PEO 摻合比例的增加，結晶度會隨著降低，這是由於前述 50°C 恆溫結晶溫度下，恆溫結晶溫度過於接近 PEO 的熔點溫度，導致相當部份的 PEO 熔融形成無定形態，使特性晶面峰受到影響逐漸消失，亦即干擾了 PHBV5 結晶的形成，因此造成結晶度的下降。

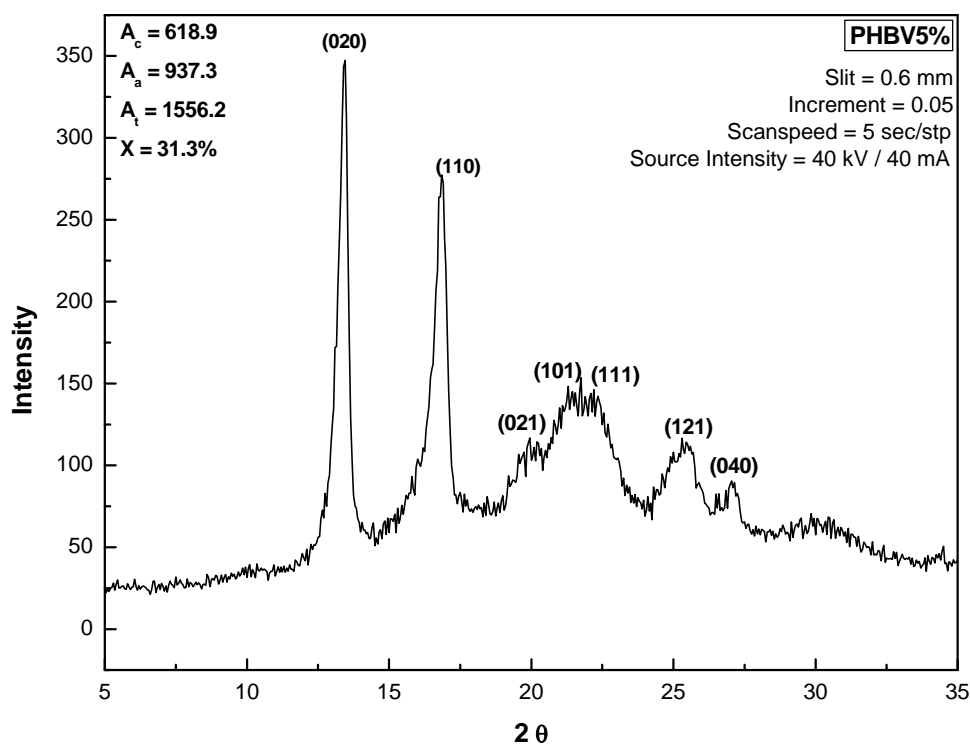


圖 5.26 PHBV5 於 50°C 恆溫結晶溫度下 XRD 圖

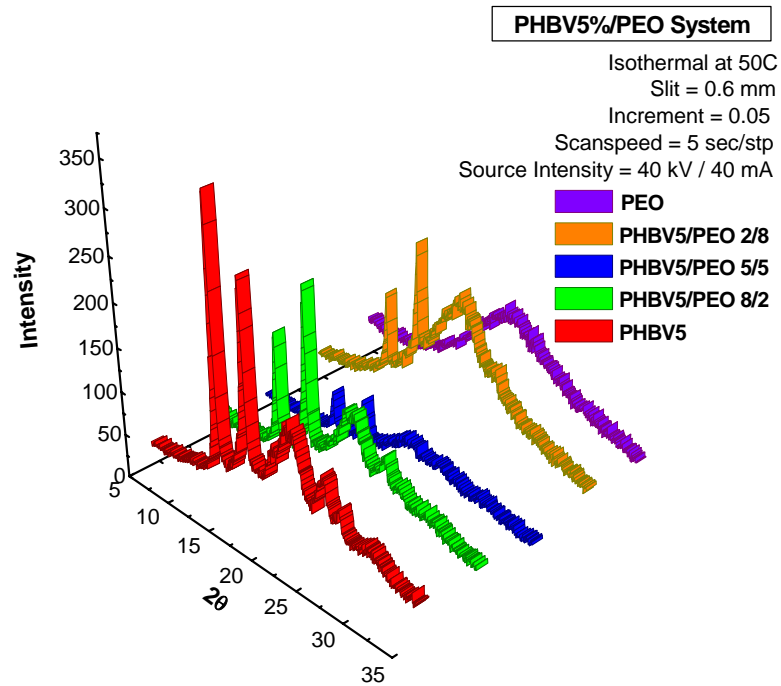


圖 5.27 PHBV5/PEO 於 50°C 恆溫結晶溫度下 XRD 圖

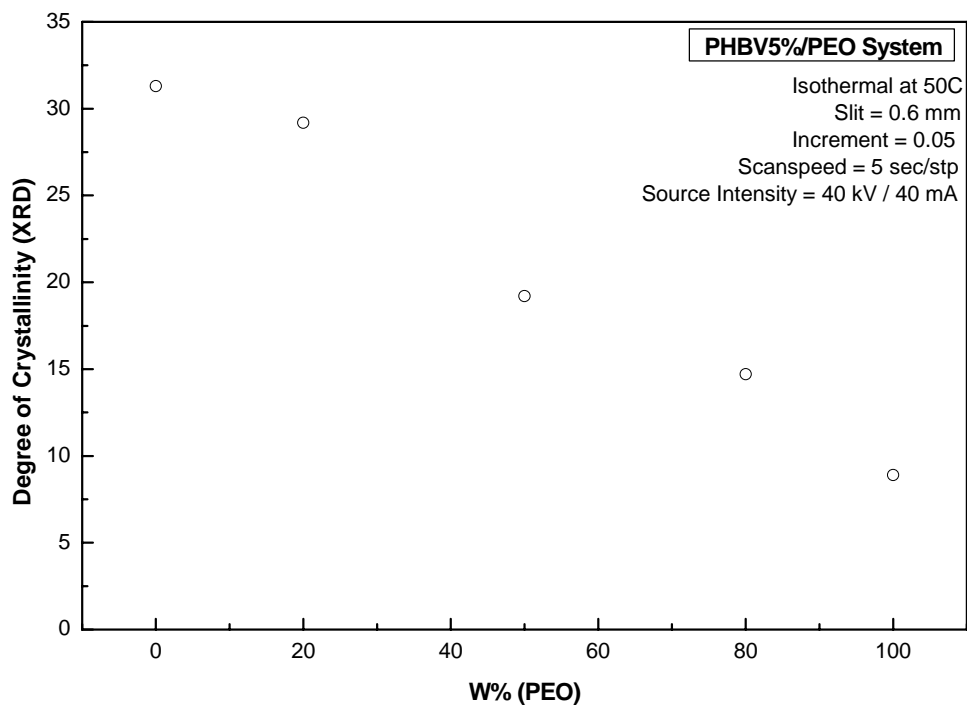


圖 5.28 PHBV5/PEO 在 50°C 恆溫結晶溫度下不同摻合比例對結晶度(XRD)關係圖

六、結論

1. 在偏光顯微鏡下，純 PHB 具有明顯的馬爾他十字球晶結構，而隨著恆溫結晶溫度的降低，球晶數目有增加的趨勢，球晶大小則降低；另外，PHB 具有晶片扭轉(twisting)的現象，扭轉週期約為 $20\mu\text{m}$ ，同時與恆溫結晶溫度沒有顯著的關係。
2. 在 PHB/PEO 摻合體系統上，一樣有馬爾他十字的球晶結構；環帶狀結構仍然明顯的存在，但是隨著 PEO 比例的增加而漸趨不明顯。當於 70°C 結晶時，隨著 PEO 摻合比例的增加，其環帶狀結構會隨著產生扭曲，導致波浪環帶狀結構；這是因為無定形 PEO 被排擠於晶層與晶層間，導致扭轉週期不規則的現象。當處於 50°C 結晶時，隨著 PEO 摻合比例的增加，畫面上除了原有的環帶狀結構外，還散佈覆蓋為數眾多的 PEO 結晶顆粒。
3. 在 PHB/PEO 摻合系統中，球晶中馬爾他十字圖形中暗帶的位置與相互垂直的起偏光板和檢偏光板皆呈平行，為正常(usual)球晶形態。
4. 在 PHB/PEO 摻合系統中，球晶半徑隨著時間的增加而呈線性增加，而且其球晶成長速率會隨著溫度的上升而增加。在一樣的恆溫結晶溫度下，隨著 PEO 含量的增加，大致上球晶成長速率會跟隨著降低，這是因為 PEO 的摻入導致球晶在成長時受到干擾所造成。
5. 純 PHBV5 具有明顯的馬爾他十字球晶結構，而且隨著恆溫結晶溫度的降低，在畫面上球晶數目有增加的趨勢，球晶大小則降低；另外 PHBV5 一樣具有晶片扭轉的現象，而且隨著恆溫結晶溫度的降低而有變小的趨勢(約為 $39\mu\text{m} \sim 26\mu\text{m}$)。PHBV5 的扭轉週期較 PHB 的扭轉週期大，顯示羥基戊酯單元的加入會增加扭轉時所需的能量。
6. 在 PHBV5/PEO 摻合體系統上，一樣有馬爾他十字的球晶結構，環帶狀結構仍然明顯的存在，但是隨著 PEO 比例的增加而漸趨不明顯。
7. 在 PHBV5/PEO 摻合系統中，當處於 70°C 的恆溫結晶溫度時，隨著 PEO 摻合比例的增加，其環帶狀結構會隨著產生扭曲，導致波浪環帶狀結構，甚至在 PHBV5/PEO 2/8 的比例時扭曲成星芒放射狀環帶結構；這是由於無定形 PEO 被排擠於晶層與晶層間。當處於 50°C 的恆溫結晶溫度時，隨著 PEO 摻合比例的增加，畫面上除了原有的環帶狀結構外，還散佈覆蓋為數眾多的 PEO 結晶顆粒。
8. 在 PHBV5/PEO 摻合系統中，球晶中馬爾他十字圖形中暗帶的位置與相互垂直的起偏光板和檢偏光板皆呈平行，為正常(usual)球晶形態。
9. 在 PHBV5/PEO 的結晶動力方面，球晶半徑隨著時間的增加而呈線性增加，而且其球晶成長速率會隨著溫度的上升而增加。在一樣的恆溫結晶溫度下，隨著 PEO 含量的增加，大致上球晶成長速率會跟隨著降低，這是因為 PEO 的摻入導致球晶在成長時受到干擾所造成。
10. 在 PHB 的 FTIR 分析中： 1741cm^{-1} 時為無定形區的羧基拉伸振動，而 1724cm^{-1} 時為結晶區的羧基拉伸振動。PHB/PEO 摻合系統中，隨著 PEO 摻合比例的增加，羧基的 IR 帶的吸收強度下降。
11. 當 PHBV5/PEO 摻合系統在 50°C 恆溫結晶溫度下恆溫結晶，其結晶度(由 XRD 計算)會隨著 PEO 摻合比例的增加而降低，是由於恆溫結晶溫度過於靠近 PEO 熔點溫度，導致相當部份的 PEO 熔融形成無定形態，影響了 PHBV5% 結晶的形成，因此造成結晶度的降低。

七、參考文獻

1. S. J. Huang, *Biodegradable Polymers* in “Encyclopedia of Polymers Science and Engineering”, John Wiley & Sons, New York, 1987.
2. *Biodegradable Polymers and Plastics*, Eds. M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, 1992.
3. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura and K. Soga, *Macromolecules*, 21, 2722-2727, 1988
4. Y. Doi, A. Tamaki, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 330-334, 1988.
5. T. L. Bluhm, G. K. Hamer, *Macromolecules*, 19, 2871-2876, 1986.
6. T. R. Tice, D. W. Mason and R. M. Gilley, in “*Novel Drug Delivery and its Therapeutic Application*”, John Wiley and Sons, New York, pp. 223-235, 1989.
7. B. Evans, *Plastics Technology*, 36(5), 41, 1990.
8. M. Nakajima, K. Atsumi and K. Kifune, “*Advances in Chitin and Chitosan*”, C. J. Brine ed., Elsevier Applied Science, London, 1992.
9. 可分解塑膠研討會專刊，行政院環保署和美國飼料穀物協會主辦，台北，1997.
10. Leaversuch, R., Industry weighs the needs to make polymer degradable, *Mod. Plastics* 64, 1987.
11. Doi, Y., “*Microbial polyesters*”, Wiley-VCH, New York, 1990.
12. Anderson, A.J., Dawes, E.A., *Microbiol. Rev.* 54, 1990.
13. Sawyer and Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, New York, 1987.
14. 何曼君、陳維孝、董西俠，*高分子物理*，復旦大學出版社，上海，1993.
15. J. H. Magill, *J. Mater. Sci.*, 36, 3143-3164, 2001.
16. 邱秀榮，國立清華大學化學工程研究所博士論文，2001.
17. S.-Y. Lee, *Bacterial Polyhydroxyalkanoates*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 49, 1996.
18. M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *Journal of Materials Science*, 35, 523-545, 2000.
19. Jiang-Wen You, Hsiu-Jung Chiu, Trong-Ming Don, Spherulite morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide), *Polymer*, 44, 4355-4362, 2003.
20. Ranjana Sharma, Alok R. Ray, *Polyhydrobutyrate, Its Copolymers and Blends*, *Macromol. Chem. Phys.*, India, 1995.

八、計畫成果自評

由微生物發酵生產的聚羥基烷酯類(PHA)具有許多之優點，同時符合「清潔生產」與「環保材料」的要求，因此在國內外引起學術界與工業界廣泛研究，現在已知約有將近三百種的細菌被發現能合成出PHA，而PHA的單元結構也有將近九十種的組成，不過為大多數細菌所生產的PHA是PHB及其共聚合體PHBV，兩者都是高度結晶性的高分子，結晶度可達 50~70%。結晶度是影響高分子性質的重要因素之一，包括機械、物理、熱力和光學性質。因此PHB或PHBV從溶劑中或熔融態中的結晶行為，就值得進一步地深入研究。另外，PHB雖然具有許多優點，但是本身仍有一些缺點，譬如熱穩定性低、硬脆性等，作為材料應用仍有不足之處，而且共聚物韌性的提高也很有限，因此選擇合適的增塑劑或與其他高分子摻合，可以彌補PHB不足。因此本計畫針對PHB、PHBV及其共聚合體的結晶型態及動力學部分作一探討。本計劃完成了下列項目：(1) PHB於不同結晶溫度下的結晶形態觀察；PHB於不同結晶溫度下的球晶成長速率；利用XRD觀察PHB的結晶繞涉面及不同結晶溫度下的結晶度；利用DSC進行PHB恆溫及非恆溫動態結晶動力研究；利用FTIR觀察PHB振動吸收峰和結晶度的關係；(2) PHBV於不同結晶溫度下的結晶形態觀察；PHBV於不同結晶溫度下的球晶成長速率；利用XRD觀察PHBV的結晶繞涉面及不同結晶溫度下的結晶度；利用DSC進行PHBV恆溫及非恆溫動態結晶動力研究；利用FTIR觀察PHBV振動吸收峰和結晶度的關係；(3) PHB/PEO於不同結晶溫度下的結晶形態觀察；PHB/PEO於不同結晶溫度下的球晶成長速率；利用XRD觀察PHB/PEO於不同結晶溫度下的結晶繞涉面變化及計算結晶度；利用DSC進行PHB/PEO恆溫及非恆溫動態結晶動力研究；利用FTIR觀察PHB/PEO振動吸收峰和結晶度的關係；(4) PHBV/PEO於不同結晶溫度下的結晶形態觀察；PHBV/PEO於不同結晶溫度下的球晶成長速率；利用XRD觀察PHBV/PEO於不同結晶溫度下的結晶繞涉面變化及計算結晶度；利用DSC進行PHBV/PEO恆溫及非恆溫動態結晶動力研究；利用FTIR觀察PHBV/PEO振動吸收峰和結晶度的關係。本計劃大致完成了預期目標，並發表了兩篇期刊論文(J.-W. You, H.-J. Chiu, W.-J. Shu, Trong-Ming Don, 2003, "Influence of Hydroxyvalerate Content on the Crystallization Kinetics of Poly(hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate)", *Journal of Polymer Research*, vol. 10, 47–54. J.-W. You, H.-J. Chiu, Trong-Ming Don, 2003, "Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide)", *Polymer*, 44, 4355–4362, 一篇研討會論文(董崇民、陳志成、邱文英、賴森茂、劉小萍、廖茗名, 2003 年, 1 月, "微生物發酵生產聚羥基烷酯的結構分析及熱性質", 第廿六屆高分子研討會, 成功大學, 台南, 台灣), 另外一篇正在審稿中。